

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-318723

(43)Date of publication of application : 15.11.1994

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 05-107082

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 07.05.1993

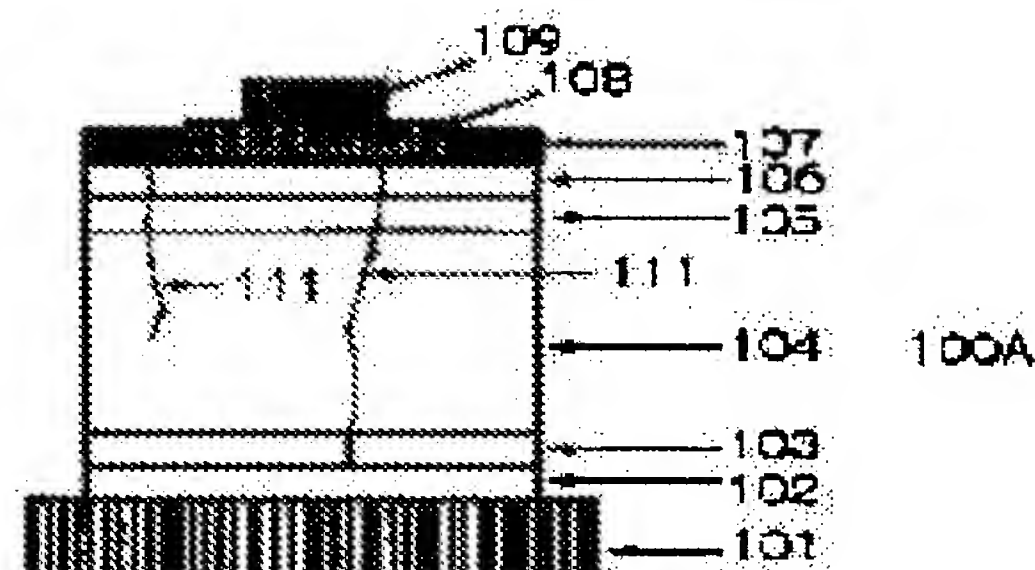
(72)Inventor : YOKOYAMA YUKO  
MURAKAMI TSUTOMU  
ICHINOSE HIROBUMI  
HASEBE AKIO

## (54) PHOTOVOLTAIC ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve the characteristics and reliability of a photovoltaic element by providing an electrode layer between an upper electrode and a grid electrode respectively composed of semiconductor layers and an insulating layer between the upper electrode and the electrode layer.

**CONSTITUTION:** This element has at least semiconductor layers 103, 104, and 105 formed on a substrate 101 and a high-resistance electrode layer and a low-resistance electrode for preventing short-circuit currents. An insulating layer 107 is provided between the semiconductor layers 103, 104, and 105 and the electrode layer 108 and the electrode layer 108 is electrically connected to the semiconductor layer 103, 104, and 105 through the insulating layer 107. The layer 107 is composed of a high polymer resin selected from among polyester, ethylene-vinyl acetate copolymer, acrylic resin, epoxy resin, and polyurethane and has transmissivity of  $\geq 50\%$  against the sunlight. Therefore, a photovoltaic element having high initial characteristics and excellent durability can be obtained, because the internal defect of the element can be sealed and the void content of the electrode layer can be reduced.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

- [Claim 1] The photovoltaic cell characterized by having prepared the insulating layer between said semi-conductor layers and said electrode layers on the substrate in the photovoltaic cell which comes to form the high resistance electrode layer and low resistance electrode for preventing a semi-conductor layer and a short-circuit current at least, and connecting electrically said electrode layer and said semi-conductor layer through this insulating layer.
- [Claim 2] The specific resistance of said electrode layer is a photovoltaic cell according to claim 1 characterized by being 0.1-1000-ohmcm.
- [Claim 3] The photovoltaic cell according to claim 1 or 2 characterized by said photovoltaic cell consisting of a thin film semiconductor.
- [Claim 4] Said electrode is a photovoltaic cell given in any 1 term of claims 1-3 characterized by being a current collection electrode or an ejection electrode.
- [Claim 5] The permeability to the sunlight of said insulating layer is a photovoltaic cell given in any 1 term of claims 1-4 characterized by being 50% or more.
- [Claim 6] Said insulating layer is a photovoltaic cell given in any 1 term of claims 1-5 characterized by consisting of macromolecule resin.
- [Claim 7] Said giant-molecule resin is a photovoltaic cell according to claim 6 characterized by consisting of polyester, an ethylene-vinyl acetate copolymer, an acrylic, epoxy, and a component chosen from among polyurethane.
- [Claim 8] Said electrode layer is a photovoltaic cell given in any 1 term of claims 1-7 characterized by being formed using a conductive paste.
- [Claim 9] Said conductive paste is a photovoltaic cell according to claim 8 characterized by including at least one of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, CdO, CdSnO<sub>4</sub> and ITO (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SnO<sub>2</sub>), and the conductive fillers that consist of carbon.
- [Claim 10] Said conductive paste is a photovoltaic cell according to claim 8 or 9 characterized by including at least one of the giant-molecule resin binders which consist of polyester, epoxy, and polyurethane.
- [Claim 11] The voidage of said electrode layer is a photovoltaic cell given in any 1 term of claims 1-10 characterized by being 5% or less.
- [Claim 12] The production approach of the photovoltaic cell characterized by forming the insulating layer which consists of giant-molecule resin after the semi-conductor stratification in the production approach of the photovoltaic cell which comes to form a semi-conductor layer, an insulating layer, and an electrode layer at least, and forming an electrode layer on a substrate using the conductive paste which contains a giant-molecule resin binder further.
- [Claim 13] Said insulating layer is the production approach of the photovoltaic cell according to claim 12 characterized by forming by the approach chosen from among an electrodeposition process, an electrolytic polymerization method, the plasma polymerization method, the spin coat method, the roll coat method, and the dipping method.
- [Claim 14] The production approach of the photovoltaic cell according to claim 12 or 13 characterized by dissolving said a part of insulating layer in case said electrode layer is formed.
- [Claim 15] Said conductive paste is the production approach of the photovoltaic cell according to claim 14 characterized by containing the component which dissolves said macromolecule resin and dissolving said a part of insulating layer.
- [Claim 16] The component which dissolves said giant-molecule resin is the production approach of the photovoltaic cell according to claim 15 characterized by consisting of at least one of methyl acetate, a methyl ethyl ketone, and toluene.
- [Claim 17] Said giant-molecule resin binder is the production approach of a photovoltaic cell given in any 1 term of claims 12-16 characterized by including at least one of polyester, epoxy, and polyurethane.
- [Claim 18] Said giant-molecule resin binder is the production approach of a photovoltaic cell given in any 1 term of claims 12-17 characterized by including an unreacted component.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention has a good property and relates to a reliable photovoltaic cell and its production approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] The photoelectromotive-force module is widely applied as a power source for public welfare devices, such as a calculator and a wrist watch, and attracts attention as a technique utilizable as an object for the so-called alternative power of fossil fuels, such as petroleum and coal. There are a single crystal semiconductor, a polycrystal semi-conductor, a thin film semiconductor, etc. in the photovoltaic cell used for this photoelectromotive-force module. Also in it, as compared with the single crystal photovoltaic cell, a thin film photovoltaic cell has the advantages, like last thing and thickness having the thin film of a large area at production, and ending, and it can deposit on the substrate ingredient of arbitration, and promising \*\* is carried out.

[0003] It is a technique using the diffusion potential generated in semiconductor junction, such as pn junction of a semi-conductor, a pin junction, and the Schottky barrier, and a thin film photovoltaic cell absorbs sunlight and generates the optical carrier of an electron and an electron hole, and semi-conductors, such as silicon, carry out the drift of this optical carrier by the internal field produced with the diffusion potential of a joint, and take it out outside. The thing using the amorphous semiconductor of tetra-HEDORARU systems, such as an amorphous silicon, amorphous silicon germanium, and amorphous silicon C, as a semiconductor material of such a photovoltaic cell is \*\*\*\*\*.

[0004] For example, on a substrate, the structure of an amorphous silicon photovoltaic cell carries out the laminating of the pin junction which consists of p layers of a thin film, i layers, and n layers, and is constituted. Moreover, in order to raise conversion efficiency, the so-called tandem cel which carries out the laminating of the pin junction to two or more serials is also examined. The electrode of the couple of an up electrode and a lower electrode is prepared in an optical incidence [ of a semi-conductor ], and rear-face side. An up electrode is the transparence electric conduction film, and the grid electrode of a pectinate form is formed so that incidence of light may not be barred as a current collection electrode on it. Furthermore, the bus bar which gathers the current of a grid electrode is prepared. Although a grid electrode can also be formed using vacuum processes, such as a spatter and vacuum deposition, the mask for patterning is required, the vacuum evaporatio no ingredient of a mask part becomes useless, or a problem has membrane formation time amount in mass production nature, such as a \*\*\*\*\*. On the other hand, screen printing using a conductive paste is put in practical use as an approach suitable for the high mass production of a throughput.

[0005] By the way, in using a photoelectromotive-force module as an object for the electric power supplies of ordinary homes, the output of about 3kW is needed, and when the photoelectromotive-force module of 10% of conversion efficiency is used, 2 and the photoelectromotive-force module of a large area are needed 30m. however, the thing for which the photovoltaic cell which does not have a defect over a large area on the production process of a photovoltaic cell is produced -- difficult -- polycrystal -- a grain boundary part -- low -- a part [ \*\*\*\* ] will arise. Moreover, in thin film photoelectromotive-force MOJU 1 RU like an amorphous silicon, a pinhole and a defect arise under the effect of dust etc. at the time of membrane formation of a semi-conductor layer, it becomes the cause of a shunt or a short circuit, and it is known that these shunts and short circuits will reduce conversion efficiency remarkably.

[0006] In the case of the amorphous silicon photovoltaic cell deposited, for example on the stainless steel substrate, if the cause which can do a pinhole and a defect, and its effect are described in more detail In order to form that a substrate front face cannot be said to be a completely smooth field, but the projection of a blemish, a crater, or the letter of a spike exists, and the back reflector which is irregular in order to reflect light irregularly on a substrate, It is mentioned p, that the semi-conductor layer of a thin film with a thickness of several 10nm can cover such a front face thoroughly, and there is like n layers, that a pinhole is generated with the contaminant at the time of membrane formation etc. as another cause, etc. [ no ]

[0007] In an amorphous silicon photovoltaic cell, generally, since the sheet resistance of the semi-conductor itself is high, the transparent up electrode covering the whole semi-conductor surface is needed, and the transparence electric conduction film which usually functions also as an antireflection film like SnO<sub>2</sub> and ITO (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SnO<sub>2</sub>) is prepared. The semi-conductor between the lower electrode of a photovoltaic cell and an up electrode is lost by the pinhole. And the letter defect of a spike of a substrate contacts an up electrode, or [ that a lower electrode and an

up electrode contact directly ] although a semi-conductor layer is not lost thoroughly -- low -- when it is a shunt or a short circuit, the current generated by light will flow an up electrode to parallel, will flow into the low resistance part of said shunt or the short section, and will lose the generated current. [ \*\*\*\* ] The current which flows into this defect also in a very small defect will become quite big. If there is such current loss, the open circuit voltage of a photovoltaic cell falls, it divides, and since the magnitude of the current generated by light and the leakage current by the shunt seldom changes when optical reinforcement is low, open circuit voltage will fall notably. Furthermore, when the location of a defect is distant from the grid electrode or the bus bar, since the resistance when flowing into a defective part is strong, there is comparatively little current loss, but when a defective part is under a grid electrode or a bus bar, the current lost according to a defect will become bigger.

[0008] On the other hand, the charge generated in the semi-conductor layer not only leaks to this defective part, but in a defective pinhole-like part, since the matter of ionicity generates all over a pinhole by the interaction with moisture, the electric resistance of this defective part falls gradually with the activity passage of time at the time of a photoelectromotive-force MOJU 1 RU activity, and the phenomenon in which properties, such as conversion efficiency, deteriorate is seen.

[0009] The approach of burying a shunt part by resin selectively as a measure for such a problem, the approach of insulation-izing with an anode oxidation method, after depositing a metal into a shunt part, etc. are proposed.

[0010] For example, there is the approach of applying an insulator to the defective part which detected the defective part of a component with the detector and was detected after that with an applicator so that it may be indicated by the U.S. Pat. No. 4451970 official report. Moreover, it is the approach of applying a photoresist, filling up a pinhole, performing exposure, development, a rinse, and the process of baking, and taking up a pinhole with the approach indicated by JP,62-40871,B.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in invention indicated by the U.S. Pat. No. 4451970 official report, since it is necessary to detect a defect first and to attach resin selectively, a process becomes complicated and equipment also becomes large-scale. Moreover, processes, such as exposing and developing negatives, not only become complicated after photoresist spreading, but it was able to use only for the photovoltaic cell of the thin film deposited on the transparence substrate in invention indicated by the patent announcement 62-40871. Moreover, there is a problem that it cannot respond in the defect generated after closing the shunt with which both of the approaches existed from the beginning.

[0012] Then, in order that this invention person might close the defect which exists under the electrode leading to [ of especially conversion efficiency / big ] lowering, when a defect was between an electrode and a semi-conductor layer, he worked as resistance, and performed examination which prepares the electrode layer for short-circuit current closure which is not resisting to the current generated by the photovoltaic cell.

[0013] However, it discovered that resistance between an electrode and a semi-conductor layer became large, became the hindrance of current collection, and effectiveness fell by the interface of this electrode layer and a semi-conductor layer since [ that the voidage of said electrode layer is large ] adhesion is bad. Moreover, exfoliation broke out and it found out that leakage current arose gradually and dependability fell.

[0014] The object of this invention is solving the above-mentioned problem produced in process of the problem in a photovoltaic cell mentioned above, and this invention, and offering the structure of a photovoltaic cell with a good property.

[0015] Other objects of this invention have good mass production nature, and it is offering the production approach of a reliable photovoltaic cell.

[0016]

[Means for Solving the Problem] In the photovoltaic cell of this invention, in the photovoltaic cell which comes to form the high resistance electrode layer and low resistance electrode for preventing a semi-conductor layer and a short-circuit current at least, an insulating layer is prepared between said semi-conductors and said electrode layers on a substrate, and it is characterized by connecting electrically said electrode layer and said semi-conductor layer through this insulating layer.

[0017] As for said insulating layer, it is desirable that they are polyester, an ethylene-vinyl acetate copolymer, an acrylic, epoxy, and macromolecule resin chosen from among polyurethane, and it is desirable that the permeability to sunlight is 50% or more.

[0018] Moreover, as for said electrode layer, being formed using a conductive paste is desirable, and, as for this conductive paste, it is desirable that at least one of the giant-molecule resin binders which consist of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, CdO, CdSnO<sub>4</sub> and ITO (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SnO<sub>2</sub>) and at least 1 of the conductive fillers which consist of carbon and polyester, epoxy, and polyurethane is included.

[0019] Furthermore, as for the voidage of said electrode layer, it is desirable that it is 5% or less.

[0020] Moreover, the photovoltaic-cell production approach of this invention is characterized by forming the insulating layer which consists of giant-molecule resin after the semi-conductor stratification in the production approach of the photovoltaic cell which comes to form a semi-conductor layer, an insulating layer, and an electrode layer at least, and forming an electrode layer on a substrate, using the conductive paste which contains a giant-molecule resin binder further.

[0021] Said insulating layer is formed by the approach chosen from among an electrodeposition process, an electrolytic polymerization method, the plasma polymerization method, the spin coat method, the roll coat method, and the dipping method.

[0022] Moreover, as for said conductive paste, it is desirable to contain the component which dissolves said macromolecule resin and to dissolve said a part of insulating layer at the time of the electrode stratification.

[0023]

[An operation and the example of an embodiment] In this invention, the defect was closed, as a configuration of a photovoltaic cell with high property and dependability, the electrode layer was prepared between the up electrode of a semi-conductor layer, and the grid electrode, and the insulating layer is further prepared between the up electrode and the electrode layer.

[0024] In explaining an operation of this invention, the knowledge acquired in the process which completes this invention first is explained.

[0025] Although what is necessary is just to cover a defective part by the insulating matter in order to prevent the short-circuit current to a defective part, an electrode layer is prepared between a grid electrode and an up electrode, and when there is a defect without being resisting to the current generated by the photovoltaic cell, it can respond also to the shunt which it is simpler to make it work as resistance, and is generated later, rather than it detects and closes a defective part. However, when the laminating only of this electrode layer is carried out between a grid electrode and an up electrode, since voidage became high, resistance between a grid electrode and an up electrode became very large, a current was lost or many openings existed, exfoliation and leakage current arose, and problems, such as being unreliable, have arisen.

[0026] This invention made possible the photovoltaic cell of lowering, the extremely excellent property, and dependability, and the method of producing the high yield for the voidage of an electrode layer by these knowledge being based and preparing an insulating layer between an electrode layer and an up electrode.

[0027] It is \*\*\*\*\* that a conductive filler can contact an up electrode and good electric contact can be taken while the monomer of the solvent contained in a paste in the photovoltaic cell of this invention at the time of \*\*\*\*\*-strike spreading used as an electrode layer or a giant-molecule resin binder dissolves selectively the insulating layer by which the laminating was carried out to the up electrode and lowers the voidage of the electrode layer formed.

[0028] Then, it is necessary to choose the conductive paste ingredient according to the physical properties of an insulating layer. That is, even if it carries out the laminating of the electrode layer on an insulating layer, the ohmic contact of this electrode layer and an up electrode is not enough, and cannot pass sufficient current for a grid electrode. However, the unreacted component of the solvent contained in a conductive paste or a giant-molecule resin binder dissolves an insulating layer, and when a conductive filler contacts an up electrode, an electrode layer and an up electrode come to contact electrically enough. In this case, although contact of a defective part and a conductive filler may also take place simultaneously, since the binder and electrode layer which cannot finish melting with a solvent have covered the defective part, moderate resistance is produced as compared with the case where the laminating of the direct grid electrode is carried out, and extent of a short circuit becomes light. Moreover, as compared with the case where the laminating of the electrode layer is carried out on a direct up electrode, the voidage of an electrode layer becomes low, and adhesion is improved.

[0029] By furthermore carrying out the laminating of the grid electrode on this stuck electrode layer, resistance of wiring can be made small. Moreover, since not only an electrode layer but an insulating layer covers the defective part of the semi-conductor layer leading to a shunt or a short circuit and insulates, it can control a short circuit.

[0030] The content of this invention is explained to a detail using drawing 1. This invention is not limited by drawing 1. drawing 1 --- setting --- 100 --- a photovoltaic-cell body and 101 --- a substrate and 102 --- a lower electrode and 103 --- n layers and 104 --- i layers and 105 --- in an insulating layer and 108, an electrode layer and 109 express a grid electrode and, as for p layers and 106, 111 expresses [ an up electrode and 107 ] a defective part.

[0031] The defective part 111 is a low resistance part produced by causes, such as irregularity of a substrate, and dust at the time of membrane formation. Moreover, even if normal in early stages of manufacture, the part formed into low resistance while in use is also expressed.

[0032] The insulating layer 107 used by this invention has the duty which lowers the voidage of the electrode layer 108, when forming the electrode layer 108 for the short-circuit current closure which consists of a conductive paste. As for an insulating layer 107, it is desirable that the permeability to sunlight is 90% or more as incidence of sunlight is not barred, since the sunlight on a photovoltaic cell is that by which a laminating is carried out to the field which carries out incidence, and in order to close a defect, it is insulation. Moreover, the environment in the case of using it outdoors as a photoelectromotive-force module is considered, weatherability is good and heat, humidity, and the stability over light are required. Moreover, since a photoelectromotive-force module is bent depending on the case or an impact is given, it is necessary to also have mechanical reinforcement. As such an ingredient, giant-molecule resin is suitable, and polyester, an ethylene-vinyl acetate copolymer, acrylic resin, an epoxy resin, urethane, etc. are specifically used. As suitable molecular weight of said macromolecule resin, number average molecular weight is one to about 20,000. Moreover, since it is desirable that electric insulation is maintained and light transmission nature is not spoiled as thickness, although it is suitably chosen by the class of macromolecule resin, about several micrometers are typically suitable.

[0033] As an approach of carrying out the laminating of such macromolecule resin, although the usual approach is used For example, the approach of melting to a solvent, and fusing with a spin coat, or the approach and heat which carry out dipping, and coating with a roller, Although the approach of depositing in electrolytic polymerization, the approach of depositing in electrodeposition, the approach by the plasma polymerization, etc. are used and the physical properties of macromolecule resin, desired thickness, etc. are suitably determined from terms and

conditions, from a viewpoint of mass production nature, a dipping method, the roller coat method, an electrodeposition process, etc. are suitable.

[0034] Although decided from the demand of that the thickness of an insulating layer 107 does not have a pinhole, that the barrier nature to humidity is enough, adhesion, flexibility, etc., since it is easy to become a pinhole in 1 micrometer or less and flexibility is spoiled in 30 micrometers or more, about 1-30 micrometers is suitable.

[0035] The electrode layer 108 used by this invention serves as a pattern at the time of forming the grid electrode 109. The solvent which dissolves as an ingredient a conductive filler, the binder which consists of a polymer, and said binder is mixed by the moderate ratio, and the conductive paste made into the shape of a paste is mentioned.

[0036] As for this conductive paste, it is desirable to include at least one giant-molecule resin binder among polyester, epoxy, and polyurethane including at least one conductive filler among In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, CdO, CdSnO<sub>4</sub> and ITO (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SnO<sub>2</sub>), and carbon. Furthermore, as for the component which dissolves said giant-molecule resin (insulating layer) contained in a conductive paste, it is desirable that it is at least one of ethyl acetate, a methyl ethyl ketone, and toluene, or is the unreacted component of said giant-molecule resin binder. As suitable resistance of this electrode layer 108, although determined by the design of a grid, the current value in the operating point of a photovoltaic cell, the magnitude of a defect, etc., as specific resistance, 0.1-ohmcm - 100-ohmcm is desirable at the time of 10 micrometers of thickness, and it serves as resistance of extent which can be disregarded to the current which became sufficient resistance to the shunt in this range, and was generated in the photovoltaic cell.

[0037] The laminating of these electrode layers is producible with sufficient productivity by using screen printing. Suppose that it is screen printing as about 50 micrometers at min as line breadth using the screen which performed desired patterning to the mesh made by nylon or stainless steel, using a conductive paste as printing ink. The screen-stenciled conductive paste is heated with a drying furnace in order to make a binder construct a bridge and to volatilize a solvent.

[0038] Moreover, when performing pattern formation of the electrode layer 108 by screen-stencil, a certain thing of the viscosity of a conductive paste is desirable 1000cps - about 100,000cps. Moreover, to use a photoelectromotive-force module outdoors, weatherability which bears humidity and temperature is required.

[0039] In order to prevent the migration under the effect of the humidity of the metal used for the grid electrode 109 in order to make alignment easy, when it is formed in the pattern of the grid electrode 109, and the same pattern and the laminating of the grid electrode 109 is carried out etc., as for the gestalt of the electrode layer 108, forming width a little is desirable, and considering as one to 5 times is more desirable than the grid electrode 109. In this case, it is desirable that it is transparent to the wavelength which has the spectral sensitivity of a photovoltaic cell so that the shadow loss by the electrode layer 108 of parts other than grid electrode 109 may not be produced.

[0040] It is the photovoltaic cell of this invention having formed the electrode layer with comparatively high resistance in the lower part of a grid electrode, having prepared the insulating layer between this electrode layer of high \*\*\*\*, and a semi-conductor layer further, and having lowered the voidage of an electrode layer. Although it is applicable suitable for an amorphous silicon photovoltaic cell since it is the configuration which raised the adhesion of a grid electrode and an up electrode and made resistance small while lessening current leak by the shunt or short circuit It cannot be overemphasized that the same configuration is applicable to the photovoltaic cell which used semi-conductors other than a single crystal, a polycrystal system, or silicon, the photovoltaic cell of a Schottky barrier mold, etc.

[0041] Although drawing 1 -3 are used and explained about the example of an embodiment of the photovoltaic cell of this invention below, the content of this invention is not limited to these.

[0042] The suitable example of a configuration of the photovoltaic cell of this invention is typically shown in drawing. It is the sectional view of the amorphous silicon photovoltaic cell of the single cellular structure which carries out optical incidence of drawing 1 to a substrate from an opposite hand, and the top view where drawing 2 looked at the photovoltaic cell of the configuration of drawing 1 from the optical incidence side, and three trains of grids with a die length of about 10cm are formed, and the bus bar is prepared in the center of each train. Drawing 3 is the sectional view of a triple cel configuration.

[0043] Furthermore, although not illustrated, in the crystal system photovoltaic cells or thin film polycrystal photovoltaic cells which were deposited on the glass substrate, such as an amorphous silicon photovoltaic cell, a single crystal, and polycrystal, it cannot be overemphasized that the configuration using the thought of this invention can be applied.

[0044] A substrate 101 is a member which supports mechanically the semi-conductor layers 103, 104, and 105 in the case of the photovoltaic cell of a thin film like an amorphous silicon, and is used as an electrode depending on the case. Although the thermal resistance which is equal to whenever [ stoving temperature / when forming the semi-conductor layer 103,104,105 ] is required, a conductive thing or the conductive thing of electric insulation is sufficient as a substrate 101. As a conductive ingredient, specifically Metals or these alloys, such as Fe, nickel, Cr, aluminum, Mo, Au, Nb, Ta, V, Ti, Pt, Pb, and Ti, Sheet metal, such as brass and stainless steel, and the complex of those, a carbon sheet, a galvanized steel sheet, etc. are mentioned. For example, as an electric insulation ingredient Polyester, polyethylene, a polycarbonate, cellulose acetate, Polypropylene, a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, polystyrene, A film, a sheet, or these and glass fiber of heat-resistant synthetic resin, such as a polyamide, polyimide, and epoxy, Complex with a carbon fiber, a boron fiber, a metal fiber, etc., and the sheet metal of these metals, The thing which performed surface coating processing by the spatter, vacuum deposition, electroplating, etc. and glass, the ceramics, etc. are mentioned to front faces, such as a resin sheet, in insulating thin films, such as a metal thin film of different-species construction material and/or SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and AlN.

[0045] The lower electrode 102 is one electrode for taking out the power generated in the semi-conductor layer 103,104,105, and it is required that it should have the work function which serves as ohmic contact to a semi-conductor 103. As an ingredient, the so-called metal simple substances, such as aluminum, Ag, Pt, Au, nickel, Ti, Mo, W, Fe, V, Cr, Cu, stainless steel, brass, Nichrome, SnO<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and ZnO, ITO, or an alloy, a transparent conductive oxide (TCO), etc. are used. Although the smooth thing of the front face of the lower electrode 102 is desirable, when making the scattered reflection of light start, you may texture-ize. Moreover, when a substrate 101 is conductivity, it is not necessary to form especially the lower electrode 102.

[0046] Approaches, such as plating, vacuum evaporation, and a spatter, are used for the method of producing a lower electrode. As the production approach of an up electrode, resistance heating vacuum deposition, electron-beam-heating vacuum deposition, the sputtering method, a spray method, etc. can be used, and it is suitably chosen according to a request.

[0047] As a semi-conductor layer of the photovoltaic cell used for this invention, an amorphous silicon, polycrystalline silicon, single crystal silicon, etc. are mentioned. as the semiconductor material which constitutes 104 [ i-layer ] in an amorphous silicon photovoltaic cell — the [ , such as a-Si:H, a-Si:F, a-Si:H:F, a-SiGe:H, a-SiGe:F, a-SiGe:H:F, a-SiC:H, a-SiC:F, and a-SiC:H:F, / so-called ] — the [ IV group and ] — IV group alloy system amorphous semiconductor is mentioned. p layers are obtained as 105 or a semiconductor material which constitutes 103 [ n-layer ] by doping a valence-electron control agent to the semiconductor material which was mentioned above and which constitutes 104 [ i-layer ]. moreover — as the valence-electron control agent for obtaining a p type semiconductor as a raw material — the [ periodic table ] — the compound containing an III group's element is used. the — B, aluminum, Ga, and In are mentioned as an III group's element. The compound which contains the Vth element of the periodic table as a valence-electron control agent for obtaining a n-type semiconductor is used. P, N, As, and Sb are mentioned as the Vth group's element.

[0048] as the method of forming an amorphous silicon semi-conductor layer — vacuum deposition, a spatter, RF plasma-CVD method, a microwave plasma-CVD method, the ECR method, a heat CVD method, and LPCVD — well-known approaches, such as law, are used according to a request. As an approach adopted industrially, material gas is decomposed with RF plasma, and RF plasma-CVD method made to deposit on a substrate is fond, and is used. Furthermore, in RF plasma CVD, although there are the decomposition effectiveness of material gas being as low as about 10% and a problem that the rate of sedimentation is as slow as 1 nm/sec extent from 0.1 nm/sec, the microwave plasma-CVD method attracts attention as a forming-membranes method which improved this point. As a reactor for performing the above membrane formation, equipment with well-known equipment of a batch type, continuation membrane formation equipment, etc. can use it according to a request. It can use also for the so-called tandem cel which carries out or more 2 laminating of the semi-conductor junction for the purpose of improvement in spectral sensitivity or an electrical potential difference in the photovoltaic cell of this invention.

[0049] The up electrode 106 is an electrode for taking out the electromotive force generated in the semi-conductor layer 103,104,105, and makes said lower electrode 102 and pair. The up electrode 106 is required when sheet resistance is a high semi-conductor like an amorphous silicon, and by the photovoltaic cell of crystal system, especially since sheet resistance is low, it is not needed. Moreover, since the up electrode 106 is located in an optical incidence side, it needs a transparent thing and is also called a transparent electrode. Since it makes the light from the sun, a white fluorescent lamp, etc. absorb efficiently in a semi-conductor layer, it is [ for the permeability of light to be 85% or more ] desirable, and in order to make the current generated with light still more electrically the up electrode 106 flow in a longitudinal direction to a semi-conductor layer, as for sheet resistance, it is desirable [ the electrode ] that they are below 100ohms / \*\*. Metallic oxides, such as SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and ZnO, CdO, CdSnO<sub>4</sub>, ITO (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SnO<sub>2</sub>), are mentioned as an ingredient equipped with such a property.

[0050] Next, the grid electrode 109 is an electrode for taking out the electromotive force generated in the semi-conductor layer 103,104,105. The grid electrode 109 is formed on a comb and suitable width of face, a suitable pitch, etc. are determined from the magnitude of the sheet resistance of the semi-conductor layer 105 or the up electrode 106. It is required that specific resistance should not serve as series resistance of a photovoltaic cell low as for the grid electrode 109, it is 10-2ohmcm - 10-6ohmcm as desired specific resistance, and metals, or these alloys and solder, such as Ti, Cr, Mo, W, aluminum, Ag, nickel, Cu, Sn, and Pt, are used as an ingredient.

[0051] Since the grid electrode 109 is a pectinate form, the sputtering method using the mask pattern of a desired configuration as the formation approach, a resistance heating method, a CVD method, etc. are used. Or after forming the mask of the negative pattern of the approach of etching and carrying out patterning after vapor-depositing a metal layer on the whole surface, the approach of forming a direct grid electrode pattern by Light CVD, and a grid electrode, the approach of forming with plating, the approach of screen-stenciling and forming a conductive paste, etc. are.

[0052] The bus bar 110 used in this invention is an electrode for bringing together further the current which flows the grid electrode 109 in an end. What consists of metals and these alloys, such as Ag, Pt, and Cu, as an electrode material can be used, as a gestalt, the thing of the shape of the shape of a wire and a foil may be stuck, or the same conductive paste as the grid electrode 109 may be used. as a foil-like thing — for example, copper foil — or tinning is carried out to copper foil and a thing with adhesives is used depending on the case.

[0053] A metal wire may be fixed with electroconductive glue, copper foil may be stuck, or you may form like the grid electrode 109 as the formation approach of a bus bar 110.

[0054] In the case of an outdoor use, in order to improve weatherability and to maintain a mechanical strength, by the well-known approach, the photoelectromotive-force module produced as mentioned above carries out ENKA

bushing rhe SHON, and a modularization is carried out. As a concrete charge of ENKA bushing rhe SHON lumber, EVA (ethylene vinyl acetate) is suitably used about a glue line in respect of an adhesive property with a photovoltaic cell, weatherability, and a buffer effect. Furthermore, in order to raise moisture resistance and damage resistance, the laminating of the resin of a fluorine system is carried out as a surface protective layer. As resin of a fluorine system, the Pori polymers [ of ethylene tetrafluoride ] TFE (E. I. du Pont de Nemours Teflon etc.), copolymers [ of ethylene tetrafluoride and ethylene ] ETFE (E. I. du Pont de Nemours tefzel etc.), and vinyl (E. I. du Pont de Nemours TEDORA etc.) fluoride, poly chloro fluoro ethylene CTFE (Daikin Industries neo chlorofluocarbon), etc. are mentioned, for example. Moreover, weatherability may be raised by adding a well-known ultraviolet ray absorbent to these resin.

[0055] The approach of carrying out heating sticking by pressure of a photovoltaic-cell substrate and said resin film in a vacuum, for example, using well-known equipment like a vacuum laminator as the approach of ENKA bushing rhe SHON is desirable.

[0056]

[Example] This invention is not limited by these examples although \*\*\*\*\* explanation is given based on an example about the configuration of the photovoltaic cell of this invention, and the photovoltaic-cell production approach of this invention.

[0057] (Example 1) Grid length produced photovoltaic-cell 100A of a 10cm pin junction mold single cel configuration with a bus bar as follows by the lamination shown in drawing 1 .

[0058] First, the substrate 101 made from SUS430BA (width-of-face [ of 30cm ] x die length of 30cm, thickness of 0.2mm) which fully performed cleaning and washing was put into DC sputtering system, 400nm of Ag was deposited, 400nm of ZnO(s) was deposited after that, and the lower electrode 102 was formed. The substrate 101 was put into ejection and RF plasma-CVD membrane formation equipment, and 104 or p layers with a layers [ 103 or i layers ] of n layers were deposited in order of 105. Then, it put into the vacuum evaporatio no equipment of resistance heating, and it maintained at the internal pressure of  $1 \times 10^{-4}$  Torr, introducing oxygen, the alloy of In and Sn was vapor-deposited by resistance heating, and 70nm of transparent up electrodes 106 of ITO which served as the acid-resisting effectiveness was deposited.

[0059] Next, the substrate 101 was installed in dipping equipment and the insulating layer 107 which consists of butyral resin was coated. In addition, the thickness of the coated butyral resin was 3 micrometers. Next, the temperature of hot blast oven was held at 150 degrees C, the substrate 101 was thrown in, and butyral resin was hardened.

[0060] Then, the substrate 101 was picked out from oven, the substrate 101 was installed in the screen printer after cooling, and the electrode layer 108 with a width of face [ of 300 micrometers ] and a die length of 10cm was printed three trains at intervals of 5mm. At this time, the conductive paste used the thing of the presentation which contains butyl cellulose acetate 10% of the weight as 80 % of the weight of ITO powder, 20 % of the weight of epoxy system binders, and a solvent.

[0061] Next, the temperature of hot blast oven was held at 180 degrees C, the substrate 101 was thrown in, and the ITO paste was hardened. Then, the substrate 101 was picked out from oven, the substrate 101 was installed in the screen printer after cooling, and the with a width-of-face die length [ 10cm die length of 200 micrometers ] grid electrode 109 was printed at intervals of 1cm. Ag paste was used as an electrode material. After printing, the substrate 101 was put into said oven, it held for 30 minutes at 160 degrees C, and the cure of the conductive paste was carried out. In addition, both the thickness of the electrode layer 108 and the grid electrode 109 was 10 micrometers.

[0062] Furthermore, the bus bar 110 of copper foil with adhesives with a width of face of 5mm was pasted up, and the single cel of the 30cmx30cm angle shown in drawing 2 was produced. In drawing 2 , in 101, a lower electrode, a semi-conductor layer, an up electrode, and 109 show a grid, and, as for a substrate, and 102-106, 110 shows a bus bar. Furthermore, 20 samples were produced by the same approach.

[0063] Next, ENKA bushing rhe SHON of these samples was performed as follows. The laminating of EVA was carried out to the upper and lower sides of a substrate 101, further, after [ that ] carrying out the laminating of the fluororesin film ETFE (ethylene tetrafluoroethylene) (E. I. du Pont de Nemours product name tefzel) up and down, it supplied to the vacuum laminator, and held for 60 minutes at 150 degrees C, and the vacuum lamination was performed.

[0064] The initial property of the obtained sample was measured as follows.

[0065] First, when the volt ampere characteristic in the dark condition of a sample was measured and it asked for shunt resistance from the inclination near a zero, it was  $160 \text{K} \Omega \text{cm}^2 - 230 \text{K} \Omega \text{cm}^2$ , and a good property, and there was also little dispersion. Moreover, the average of series resistance was  $31.2 - \Omega \text{cm}^2$ .

[0066] next, AM1.5 -- when the photoelectromotive-force module property was measured using the source of false sunlight of the quantity of light of  $100 \text{ mW/cm}^2$  (it is called a simulator below) by the global sunlight spectrum and conversion efficiency was searched for, it was  $5.5\% \pm 0.3\%$  and a good property, and there was also little dispersion.

[0067] The reliability trial was performed about ten sheets based on the moisture resistance A-2 to which it was set by the environmental-test approach of the crystal system photoelectromotive-force module of Japanese Industrial Standards C8917, and the durability test approach among the above samples. First, it supplied to the thermo hygostat with which temperature and humidity can control a sample, and the cycle trial changed from -40 degrees C to +85 degrees C (85% of relative humidity) was repeated 10 times, and was performed.

[0068] Next, when the photoelectromotive-force module property was measured using the simulator like

measurement of an initial property, to initial conversion efficiency, it is 4% of lowering on an average, and significant degradation did not produce the sample after test termination. Moreover, when shunt resistance was measured, there was no degradation significant at about 10% of reduction on an average.

[0069] Next, when signs that the cross section of an electrode layer was homogeneity when the cross section containing the grid of a sample is observed with a scanning electron microscope were observed and voidage was measured, it was 2 – 4%.

[0070] Moreover, the reliability trial was performed as follows about the ten remaining sheets. The sample was supplied to the thermo hygostat and it held to +85 degrees C and 85% of relative humidity. Forward bias electrical-potential-difference +0.3V were impressed to the sample in this tester for 20 hours, and the leakage current which flows in the meantime was measured. An example of aging of leakage current is shown in drawing 4 . On the average, the leakage current 20 hours after bias voltage impression is 7.2mA, and was hardly leaked.

[0071] The yield is a good good property and the photovoltaic cell of this invention using the configuration of the result of this example to this invention is understood that dependability is also good.

[0072] (Example 1 of a comparison) Next, the photovoltaic cell 300 of the conventional configuration shown in drawing 6 was produced as follows for the comparison.

[0073] Even the up electrode 306 was formed on the substrate 301 like the example 1. Next, the grid electrode 309 was printed like the example 1. The laminating of the bus bar 310 of copper foil further with adhesives was carried out, and 20 single cels of the 30cmx30cm angle shown in drawing 7 were produced.

[0074] Next, ENKA bushing rhe SHON of this sample was performed like the example 1.

[0075] When the initial property of the obtained sample was measured in the same procedure as an example 1, since conversion efficiency was 4.3% \*\*1.5%, and shunt resistance was 60Komegacm<sup>2</sup> from 0.3Komegacm<sup>2</sup>, and shunt resistance was low and it moreover varied as compared with the example 1, conversion efficiency of dispersion was low large. Series resistance is 27.8-ohmcm<sup>2</sup> on an average, and there were not an example 1 and a significant difference.

[0076] Next, the reliability trial was similarly estimated as the example 1 about ten in this sample. When the sample after temperature-and-humidity cycle test termination carried out photoelectromotive-force module characteristic group measurement, 25% of lowering was shown on the average to initial value, and significant degradation had broken out.

[0077] Moreover, when shunt resistance was measured, it turned out that 85% of lowering was shown on the average, and the shunt is generated after a reliability trial.

[0078] Next, it remained and measurement of leakage current was performed like the example 1 about the sample of ten sheets. An example of aging of leakage current is shown in drawing 4 . The leakage current at the time of bias voltage impression of 20 hours is 120mA on an average, and it turned out that a shunt is generated and big leakage current is flowing.

[0079] The shunt part of this sample was checked as follows. First, the reverse bias of 1.5V was impressed to the sample. Although a current flows and generates heat into a shunt part at this time, since a normal part is a reverse bias, a current does not flow and it does not generate heat. When the sample front face was observed with the infrared camera in this condition, it turned out that an exoergic part is observed and the shunt is carried out under the grid electrode 309.

[0080] In the photovoltaic cell of this invention, the defect is closed and the above example 1 and example 1 of a comparison showed that initial effectiveness was good and dependability was also good.

[0081] (Example 2 of a comparison) Next, photovoltaic-cell 100D of drawing 5 without an insulating layer was further produced as follows with the same configuration as an example 1 for the comparison.

[0082] Even the up electrode 106 was formed on the substrate 101 like the example 1. Next, the grid electrode 109 was printed to the electrode layer 108 of conductive paste, and the degree like the example 1. The laminating of the bus bar 110 of copper foil further with adhesives was carried out, and 20 single cels of the 30cmx30cm angle shown in drawing 7 were produced.

[0083] Next, ENKA bushing rhe SHON of this sample was performed like the example 1.

[0084] When the initial property of the obtained sample was measured in the same procedure as an example 1, conversion efficiency was 5.0% \*\*1.2%, shunt resistance was 75Komegacm<sup>2</sup> from 15Komegacm<sup>2</sup>, as compared with the example 1, shunt resistance was low, and conversion efficiency of dispersion was low large for this reason. Series resistance is 45.3-ohmcm<sup>2</sup> on an average, and is considered that loss of a current has taken place highly as compared with an example.

[0085] Next, the reliability trial of this sample was similarly estimated as the example 1. When the photoelectromotive-force module property of the sample after temperature-and-humidity cycle test termination was measured, 19% of lowering was shown on the average to initial value, and significant degradation had broken out.

[0086] Moreover, when shunt resistance was measured, it turned out that 20% of lowering was shown on the average, and the shunt is generated after a reliability trial.

[0087] Next, leakage current was measured like the example 1. The leakage current at the time of 20-hour bias voltage impression was 34mA on the average, and although it was smaller than the example 1 of a comparison, it turned out that the shunt is generated.

[0088] When the shunt part of this sample was checked like the example 1 of a comparison, it turned out that the shunt is similarly carried out under the grid electrode 109. Next, when the hole with a diameter of about 1-3micro

was observed by the electrode layer when electron microscope observation of a cross section was performed like the example 1, and voidage was measured, it was 10 – 15%.

[0089] From the above example 1 and examples 1 and 2 of a comparison, carrying out the laminating of the electrode layer between an up electrode and a grid electrode had effectiveness in prevention of a short-circuit current by the photovoltaic cell of this invention, and further, in order for an opening to become low because this electrode layer carries out the laminating of the insulating layer between up electrodes, and to stick to an up electrode, it turned out that initial effectiveness is good and dependability is also good.

[0090] (Example 2) Next, the configuration was the same as the example 1, and created the photovoltaic cell which changed and carried out the laminating of the approach of the laminating of the macromolecule resin used as an insulating layer almost like the example 1.

[0091] The laminating even of the up electrode 106 was first carried out like the example 1. Next, the substrate 101 was installed in electrodeposited equipment and the electrodeposited film was made to form using an acrylic anion electrodeposition paint. After rinsing ejection and an excessive coating for a substrate 101, the electrodeposited film was dried for 10 minutes in the hot blast oven held at 80 degrees C, and the electrodeposited film was hardened for 30 minutes in the hot blast oven held at 180 degrees C next.

[0092] Next, printing of the electrode layer 108 and the grid electrode 109 was performed like the example 1, and ENKA bushing rhe SHON was performed like the example 1 after that. Ten samples were produced by the still more nearly same approach.

[0093] When the initial property of the obtained sample was measured by the same approach as an example 1, conversion efficiency was  $5.8 \pm 0.4\%$ , shunt resistance was  $180 \text{K}\Omega\text{cm}^2$  from  $140 \text{K}\Omega\text{cm}^2$ , and its dispersion was also small in the good property.

[0094] Next, the dependability of this sample was similarly estimated as the example 1. Conversion efficiency is 5% of lowering to initial value, and significant degradation was not seen. Moreover, shunt resistance decreased 8% on the average, and significant degradation was not seen. Moreover, in cross-section observation, the electrode layer was uniform and voidage was 2% to 3%.

[0095] The photovoltaic cell of this invention has a yield in a good good property from the result of this example, and it turns out that dependability is also good.

[0096] (Example 3) Next in the example 1, the solar battery was produced as follows by the almost same approach as an example 1 except having used the microwave plasma-CVD method for formation of a semi-conductor layer for the configuration of a solar battery as a triple mold solar battery of drawing 3.

[0097] First, the lower electrode 102 which consists of an Ag layer and a ZnO layer was formed on the substrate 101, after that, it put into microwave plasma-CVD membrane formation equipment, 104 or p layers with a layers [ 103 or i layers ] of n layers were deposited in order of 105, and the bottom product layer was formed. At this time, 104 made i layers a-SiGe. Next, 114 or p layers with a layers [ 113 or i layers ] of n layers were deposited in order of 115, and the middle layer was formed. 114 made i layers a-SiGe like the bottom product layer. Next, 124 or p layers with a layers [ 123 or i layers ] of n layers were deposited in order of 125, and the top layer was formed. 124 made i layers a-Si. Next, 70nm of transparent up electrodes 106 which served as the acid-resisting effectiveness was deposited like the example 2. In 2O3 (IO) was used as an up electrode 106.

[0098] Next, a substrate 101 is installed in dipping equipment, and after coating the insulating layer 107 which consists of butyral resin like an example 1, it was made to harden like an example 1.

[0099] The laminating of the electrode layer 108, a grid electrode, and the bus bar 110 was carried out still like the example 1, and the triple cel of 30cm angle shown in drawing 2 was produced. The sample of ten sheets was produced similarly.

[0100] Furthermore, ENKA bushing rhe SHON of this sample was performed like the example 1.

[0101] The initial property of the obtained sample was  $7.8 \pm 0.4\%$ , shunt resistance was  $120 \text{K}\Omega\text{cm}^2$  –  $150 \text{K}\Omega\text{cm}^2$ , and there was also little dispersion in a good property.

[0102] When the reliability trial of these samples was measured like the example 1, to initial conversion efficiency, it is 2% of lowering on an average, and significant degradation was not produced. Moreover, when shunt resistance was measured, significant degradation is inside \*\*\*\* by about 6% of reduction on an average.

[0103] The photovoltaic cell of this invention has a yield in a good good property from the result of this example, and it turns out that dependability is also good.

[0104]

[Effect of the Invention] By preparing an insulating layer in the photovoltaic cell of this invention, i.e., a substrate top, between said semi-conductors and said electrode layers in the photovoltaic cell which comes to form the high resistance electrode layer and low resistance electrode for preventing a semi-conductor layer and a short-circuit current at least, while a defect is closed, the voidage of said electrode layer can be reduced, and an initial property is high and becomes possible [ offering the photovoltaic cell excellent in endurance ].

[0105] Moreover, according to the photovoltaic-cell production approach of this invention, it sets to the production approach of the photovoltaic cell which comes to form a semi-conductor layer, an insulating layer, and an electrode layer at least on a substrate. By forming the insulating layer which consists of giant-molecule resin after the semi-conductor stratification, and forming an electrode layer using the conductive paste which contains a giant-molecule resin binder further An electrode layer with little voidage is formed and the photovoltaic cell excellent in dependability with a sufficient initial property can be produced by the high yield.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the sectional view showing the configuration of the photovoltaic cell of this invention typically.

[Drawing 2] It is the top view showing the configuration of the photovoltaic cell of this invention typically.

[Drawing 3] It is the sectional view showing typically the configuration of the triple mold photovoltaic cell of this invention.

[Drawing 4] It is the graph which shows aging of the leakage current in an example 1 and the examples 1 and 2 of a comparison.

[Drawing 5] It is the sectional view showing typically the configuration of the photovoltaic cell of the example 2 of a comparison.

[Drawing 6] It is the sectional view showing typically the configuration of the photovoltaic cell of the example 1 of a comparison.

[Drawing 7] It is the top view showing typically the configuration of the photovoltaic cell of the example 1 of a comparison.

[Description of Notations]

100,300 Photovoltaic-cell body

101 301 Substrate

102 302 Lower electrode

103, 113, 123, 303 n layers

104, 114, 124, 304 i layers

105, 115, 125, 305 p layers

106 306 Up electrode

107 Insulating Layer

108 Electrode Layer

109 309 Grid electrode

110 210 Bus bar

111 311 Defective part.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-318723 ✓

(43)公開日 平成6年(1994)11月15日 ✓

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H01L 31/04

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

7376-4M

H01L 31/04

M

審査請求 未請求 請求項の数18 OL (全11頁)

(21)出願番号

特願平5-107082

(22)出願日

平成5年(1993)5月7日

(71)出願人 000001007

キャノン株式会社 ✓

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 横山 優子

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

(72)発明者 村上 勉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

(72)発明者 一ノ瀬 博文

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 福森 久夫

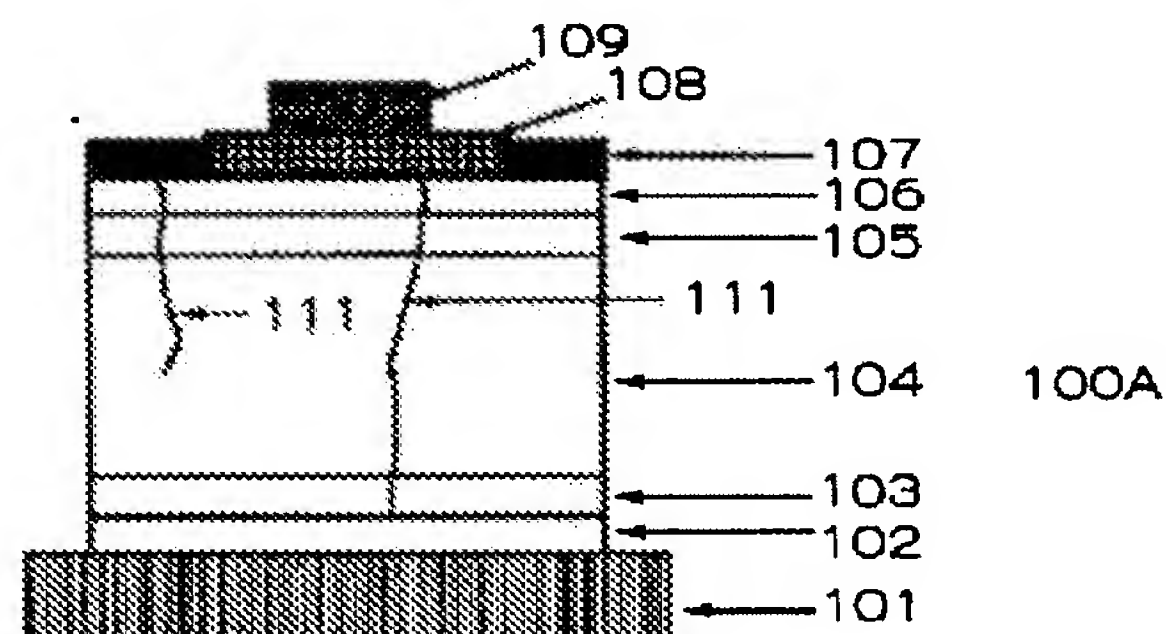
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光起電力素子およびその作製方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、シャントを防止し、シリーズ抵抗を低減して変換効率を高めると共に、電極の剥離等の問題を解決して、特性が良好で信頼性の高い光起電力素子を提供することを目的とする。また、量産性が良く、信頼性の高い光起電力素子の作製方法を提供することを目的とする。

【構成】 基板上に、半導体層、短絡電流を防止するための高抵抗電極層、及び低抵抗電極を少なくとも形成してなる光起電力素子において、前記半導体層と前記電極層との間に絶縁層を設け、該絶縁層を通して前記電極層と前記半導体層とを電気的に接続させたことを特徴とする。また、基板上に、半導体層、絶縁層、及び電極層を少なくとも形成してなる光起電力素子の作製方法において、半導体層形成後、高分子樹脂からなる絶縁層を形成し、更に高分子樹脂バインダーを含む導電性ペーストを用いて電極層を形成することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、半導体層、短絡電流を防止するための高抵抗電極層、及び低抵抗電極を少なくとも形成してなる光起電力素子において、前記半導体層と前記電極層との間に絶縁層を設け、該絶縁層を通して前記電極層と前記半導体層とを電氣的に接続させたことを特徴とする光起電力素子。

【請求項2】 前記電極層の比抵抗は、 $0.1 \sim 1000 \Omega \text{ cm}$ であることを特徴とする請求項1に記載の光起電力素子。

【請求項3】 前記光起電力素子が薄膜半導体からなることを特徴とする請求項1または2に記載の光起電力素子。

【請求項4】 前記電極は、集電電極あるいは取り出し電極であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の光起電力素子。

【請求項5】 前記絶縁層の太陽光に対する透過率は、50%以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の光起電力素子。

【請求項6】 前記絶縁層は、高分子樹脂からなることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の光起電力素子。

【請求項7】 前記高分子樹脂は、ポリエステル、エチレン酢酸ビニル共重合体、アクリル、エポキシ、およびポリウレタンの内から選ばれた成分からなることを特徴とする請求項6に記載の光起電力素子。

【請求項8】 前記電極層は、導電性ペーストを用いて形成されたことを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の光起電力素子。

【請求項9】 前記導電性ペーストは、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{CdSnO}_4$ 、ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ )、及びカーボンからなる導電性フィラーの内の少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項8に記載の光起電力素子。

【請求項10】 前記導電性ペーストは、ポリエステル、エポキシ及びポリウレタンからなる高分子樹脂バインダーの内の少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項8または9に記載の光起電力素子。

【請求項11】 前記電極層の空隙率は、5%以下であることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の光起電力素子。

【請求項12】 基板上に、半導体層、絶縁層、及び電極層を少なくとも形成してなる光起電力素子の作製方法において、半導体層形成後、高分子樹脂からなる絶縁層を形成し、更に高分子樹脂バインダーを含む導電性ペーストを用いて電極層を形成することを特徴とする光起電力素子の作製方法。

【請求項13】 前記絶縁層は、電着法、電解重合法、プラズマ重合法、スピンコート法、ロールコート法およびディッピング法の内から選ばれた方法で形成すること

を特徴とする請求項12に記載の光起電力素子の作製方法。

【請求項14】 前記電極層を形成する際、前記絶縁層の一部を溶解することを特徴とする請求項12または13に記載の光起電力素子の作製方法。

【請求項15】 前記導電性ペーストは前記高分子樹脂を溶解する成分を含有し、前記絶縁層の一部を溶解することを特徴とする請求項14に記載の光起電力素子の作製方法。

10 【請求項16】 前記高分子樹脂を溶解する成分は、酢酸メチル、メチルエチルケトンおよびトルエンの内の少なくとも一つからなることを特徴とする請求項15に記載の光起電力素子の作製方法。

【請求項17】 前記高分子樹脂バインダーは、ポリエステル、エポキシ、及びポリウレタンの内の少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項12～16のいずれか1項に記載の光起電力素子の作製方法。

20 【請求項18】 前記高分子樹脂バインダーは、未反応成分を含むことを特徴とする請求項12～17のいずれか1項に記載の光起電力素子の作製方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、良好な特性を有し且つ信頼性の高い光起電力素子およびその作製方法に係わる。

【0002】

30 【従来の技術】光起電力モジュールは、電卓、腕時計など民生機器用の電源として広く応用されており、また、石油、石炭などのいわゆる化石燃料の代替電力用として実用化可能な技術として注目されている。この光起電力モジュールに用いられる光起電力素子には、単結晶半導体、多結晶半導体、薄膜半導体等がある。そのなかでも薄膜光起電力素子は、単結晶光起電力素子に比較して大面積の膜が作製できることや、膜厚が薄くて済むこと、任意の基板材料に堆積できることなどの長所があり有望視されている。

40 【0003】薄膜光起電力素子は半導体のpn接合、pin接合、ショットキー接合等の半導体接合部に発生する拡散電位を利用した技術であり、シリコンなどの半導体が太陽光を吸収して電子と正孔の光キャリアーを生成し、該光キャリアーを接合部の拡散電位により生じた内部電界でドリフトさせ、外部に取り出すものである。このような光起電力素子の半導体材料としては、アモルファスシリコン、アモルファスシリコンゲルマニウム、アモルファスSiCなどのテトラヘドラル系のアモルファス半導体を用いたものが挙げられる。

50 【0004】アモルファスシリコン光起電力素子の構造は、例えば基板上に薄膜のp層、i層、n層からなるpin接合を積層して構成される。また、変換効率を向上させるためにpin接合を2以上の直列に積層するいわ

ゆるタンデムセルも検討されている。半導体の光入射側及び裏面側には上部電極及び下部電極の一对の電極が設けられる。上部電極は透明導電膜であり、その上に集電電極として光の入射を妨げないように櫛状のグリッド電極が形成される。更にグリッド電極の電流を集合させるバスバーが設けられる。グリッド電極はスパッタ法、蒸着法などの真空プロセスを用いて形成することもできるが、パターンニングのためのマスクが必要であったり、マスク部分の蒸着材料が無駄になったり、成膜時間が長いことなどの量産性に問題がある。これに対し、導電性ペーストを用いたスクリーン印刷法がスループットの高い量産に適した方法として実用化されている。

【0005】ところで、光起電力モジュールを例えば一般家庭の電力供給用として用いる場合には約3KWの出力が必要となり、変換効率10%の光起電力モジュールを用いた場合30m<sup>2</sup>と、大面積の光起電力モジュールが必要となる。しかしながら、光起電力素子の製造工程上、大面積にわたって欠陥のない光起電力素子を作製することは困難であり、例えば多結晶では粒界部分に低抵抗な部分が生じてしまう。また、アモルファスシリコン

のような薄膜光起電力モジュールにおいては、半導体層の成膜時にダストの影響などによりピンホールや欠陥が生じ、シャントやショートの原因となり、これらのシャントやショートは変換効率を著しく低下させることが知られている。

【0006】ピンホールや欠陥ができる原因とその影響についてさらに詳しく述べると、例えばステンレス基板上に堆積したアモルファスシリコン光起電力素子の場合では、基板表面は完全に平滑な面とは言えず傷やへこみ、あるいはスパイク状の突起が存在することや、基板上に光を乱反射する目的で凹凸のあるバックリフレクターを設けたりするため、p、n層のように数10nmの厚みの薄膜の半導体層がこのような表面を完全にカバー出来無いこと、あるいは別の原因として成膜時のごみなどによりピンホールが生じることなどが挙げられる。

【0007】アモルファスシリコン光起電力素子においては一般的に半導体自体のシート抵抗は高いため、半導体全面にわたる透明な上部電極を必要とし、通常は、SnO<sub>2</sub>、ITO(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SnO<sub>2</sub>)のような反射防止膜としても機能する透明導電膜を設ける。光起電力素子の下部電極と上部電極との間の半導体がピンホールにより失われていて、下部電極と上部電極とが直接接触したり、基板のスパイク状欠陥が上部電極と接触したり、半導体層が完全に失われないまでも低抵抗なシャントまたはショートとなっている場合には、光によって発生した電流が上部電極を平行に流れて前記シャントまたはショート部の低抵抗部分に流れ込むこととなり、発生した電流を損失してしまふ。微少な欠陥においても該欠陥に流れ込む電流はかなり大きなものとなる。このような電流損失があると光起電力素子の開放電圧が下がり、とりわ

け、光強度が低い場合には、光によって発生する電流とシャントによるリーク電流との大きさがあまり変わらないため、顕著に開放電圧が下がることになる。さらに、欠陥の位置がグリッド電極やバスバーから離れている場合には、欠陥部分に流れ込むときの抵抗が大きいため電流損失は比較的少ないが、欠陥部分がグリッド電極やバスバーの下にある場合には、欠陥により損失する電流はより大きなものとなる。

【0008】一方、ピンホール状の欠陥部分では、半導体層で発生した電荷が該欠陥部分にリークするばかりでなく、水分との相互作用によりピンホール中にイオン性の物質が生成するので、光起電力モジュール使用時に、使用時間の経過と共に次第に該欠陥部分の電気抵抗が低下し、変換効率などの特性が劣化する現象が見られる。

【0009】このような問題の対策としてシャント部分を選択的に樹脂で埋める方法や、シャント部分に金属を析出した後に陽極酸化法で絶縁化する方法などが提案されている。

【0010】例えば米国特許第4451970号公報に開示されるように、素子の欠陥部を検出器によって検知し、その後検出された欠陥部にアプリケーションで絶縁体を塗布する方法がある。また、特公昭62-40871号公報に開示される方法では、フォトレジストを塗布してピンホールに充填し、露光、現像、リンス、焼成の工程を行ってピンホールを塞ぐ方法である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら米国特許第4451970号公報に開示された発明においては、まず欠陥を検出し、選択的に樹脂をつける必要があるため、工程が複雑となり、装置も大がかりとなる。また特許公告62-40871に開示された発明では、フォトレジスト塗布後、露光、現像するなど工程が複雑になるばかりでなく、透明基板上に堆積した薄膜の光起電力素子にしか用いることができなかった。またどちらの方法も最初から存在したシャントを塞いだ後に発生した欠陥には対応できないという問題がある。

【0012】そこで本発明者は、特に変換効率の大きな低下原因となる、電極の下に存在する欠陥を封止するため、電極と半導体層との間に欠陥がある場合には抵抗として働き、光起電力素子によって発生する電流に対しては抵抗とならない、短絡電流封止のための電極層を設ける検討を行った。

【0013】ところがこの電極層と半導体層との界面で、前記電極層の空隙率が大きく密着性が悪いために、電極と半導体層との間の抵抗が大きくなり集電の妨げとなって効率が低下することを発見した。また、剥離が起きたり、次第にリーク電流が生じ信頼性が低下することを見出した。

【0014】本発明の目的は、光起電力素子における前述した問題および本発明の過程で生じた上述の問題を解

決して、特性の良好な光起電力素子の構造を提供することである。

【0015】本発明の他の目的は、量産性が良く、信頼性の高い光起電力素子の作製方法を提供することである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明の光起電力素子では、基板上に、半導体層、短絡電流を防止するための高抵抗電極層、及び低抵抗電極を少なくとも形成してなる光起電力素子において、前記半導体と前記電極層との間に絶縁層を設け、該絶縁層を通して前記電極層と前記半導体層とを電氣的に接続させたことを特徴とする。

【0017】前記絶縁層は、ポリエステル、エチレン酢酸ビニル共重合体、アクリル、エポキシ、およびポリウレタンの内から選ばれた高分子樹脂であることが好ましく、太陽光に対する透過率が、50%以上であることが好ましい。

【0018】また、前記電極層は、導電性ペーストを用いて形成されることが好ましく、また該導電性ペーストは $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{CdSnO}_4$ 、 $\text{ITO}$  ( $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ )、及びカーボンからなる導電性フィラーの内の少なくとも一つとポリエステル、エポキシ及びポリウレタンからなる高分子樹脂バインダーの内の少なくとも一つを含むことが好ましい。

【0019】さらに、前記電極層の空隙率は、5%以下であることが好ましい。

【0020】また、本発明の光起電力素子作製方法は、基板上に、半導体層、絶縁層、及び電極層を少なくとも形成してなる光起電力素子の作製方法において、半導体層形成後、高分子樹脂からなる絶縁層を形成し、更に高分子樹脂バインダーを含む導電性ペーストを用いて電極層を形成することを特徴とする。

【0021】前記絶縁層は、電着法、電解重合法、プラズマ重合法、スピンコート法、ロールコート法およびディッピング法の内から選ばれた方法で形成される。

【0022】また、前記導電性ペーストは前記高分子樹脂を溶解する成分を含有し、電極層形成時に前記絶縁層の一部を溶解するのが好ましい。

【0023】

【作用及び実施態様例】本発明では、欠陥が封止され特性及び信頼性の高い光起電力素子の構成として、半導体層の上部電極とグリッド電極との間に電極層を設け、さらに上部電極と電極層の間に絶縁層を設けている。

【0024】本発明の作用を説明するに当たって、まず本発明を完成する過程で得た知見を説明する。

【0025】欠陥部分への短絡電流を防ぐためには、欠陥部分を絶縁性物質で覆えば良いが、欠陥部を検出して塞ぐよりもグリッド電極と上部電極との間に電極層を設け、光起電力素子によって発生する電流に対しては抵抗とならずに、欠陥がある場合には抵抗として働くように

する方が簡便であり、後から発生するシャントにも対応できる。しかしながら、グリッド電極と上部電極との間にこの電極層のみを積層した場合は、空隙率が高くなり、グリッド電極と上部電極との間の抵抗が非常に大きくなって電流を損失したり、空隙が多数存在するために剥離やリーク電流が生じ、信頼性が低いなどの問題が生じてきた。

【0026】これらの知見に基づいて、電極層と上部電極との間に絶縁層を設けることで電極層の空隙率を下げ、極めて優れた特性と信頼性の光起電力素子と、高歩留まりの作製法を可能にしたのが本発明である。

【0027】本発明の光起電力素子では、電極層となる導電性ペースト塗布時に、ペーストに含まれる溶剤または高分子樹脂バインダーのモノマーが、上部電極に積層された絶縁層を部分的に溶解し、形成される電極層の空隙率を下げると共に、導電性フィラーが上部電極と接触し良好な電氣的コンタクトをとることができることが特徴である。

【0028】そこで絶縁層の物性に応じた導電性ペースト材料を選ぶ必要がある。すなわち絶縁層の上に電極層を積層しても該電極層と上部電極のオーミックコンタクトは充分でなく、グリッド電極に充分な電流を流すことができない。しかし導電性ペーストに含まれる溶剤又は高分子樹脂バインダーの未反応成分が絶縁層を溶解し、導電性フィラーが上部電極に接触することにより、電極層と上部電極とが充分に電氣的に接触するようになる。この場合欠陥部分と導電性フィラーの接触も同時に起こる可能性があるが、溶剤で溶けきれないバインダー及び電極層が欠陥部分を被覆しているため、直接グリッド電極を積層した場合と比較して適度な抵抗を生じ、ショートの原因は軽くなる。また、電極層を直接上部電極上に積層した場合と比較すると、電極層の空隙率が低くなり、密着性が改善される。

【0029】さらにこの密着した電極層上にグリッド電極を積層することで、配線の抵抗を小さくできる。また電極層だけでなく絶縁層も、シャントやショートの原因となる半導体層の欠陥部分を被覆して絶縁するため、ショートを抑制することができる。

【0030】本発明の内容を図1を用いて詳細に説明する。本発明は図1により限定されるものではない。図1において、100は光起電力素子本体、101は基板、102は下部電極、103はn層、104はi層、105はp層、106は上部電極、107は絶縁層、108は電極層、109はグリッド電極、111は欠陥部分を表す。

【0031】欠陥部分111は基板の凹凸や成膜時のダストなどの原因で生じる低抵抗部分である。また、製造初期には正常であっても使用中に低抵抗化した部分をも表している。

【0032】本発明で用いられる絶縁層107は、導電

性ペーストからなる短絡電流封止のための電極層108を形成するときに、電極層108の空隙率を下げる役目を持つ。絶縁層107は、光起電力素子上の太陽光が入射する面に積層されるものであるため、太陽光の入射を妨げないように太陽光に対する透過率が90%以上であることが好ましく、また欠陥を封止するために絶縁性である。また、光起電力モジュールとして屋外で使用する場合の環境を考え、耐候性が良く、熱、湿度及び光に対する安定性が要求される。また、場合によっては、光起電力モジュールが曲げられたり衝撃が与えられるため、機械的な強度も合わせ持つ必要がある。このような材料としては高分子樹脂が好適であり、具体的にはポリエステル、エチレン酢酸ビニル共重合体、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン等が用いられる。前記高分子樹脂の好適な分子量としては数平均分子量が1~2万程度である。また、膜厚としては、電気的絶縁性が保たれ、且つ光透過性が損なわれないことが好ましいことから高分子樹脂の種類により適宜選択されるが代表的には数 $\mu\text{m}$ 位が適当である。

【0033】このような高分子樹脂を積層する方法としては、通常の方法が用いられるが、例えば溶剤に溶かしてスピンコートやディッピングする方法、熱で溶解してローラーでコーティングする方法、電解重合で堆積する方法、電着で堆積する方法、プラズマ重合による方法などが用いられ、高分子樹脂の物性及び所望の膜厚など諸条件から適宜決定されるが、量産性の観点からはディッピング法、ローラーコート法、電着法などが好適である。

【0034】絶縁層107の厚みは、ピンホールが無いこと、湿度に対するバリア性が充分なこと、密着性や柔軟性などの要求から決められるが、1 $\mu\text{m}$ 以下ではピンホールとなり易く、30 $\mu\text{m}$ 以上では柔軟性が損なわれるため1~30 $\mu\text{m}$ 程度が好適である。

【0035】本発明で用いられる電極層108は、グリッド電極109を形成する際のパターンとなるものである。材料としては導電性フィラー、ポリマーからなるバインダー、及び前記バインダーを溶解する溶剤を適度な比率で混合し、ペースト状とした導電性ペーストが挙げられる。

【0036】この導電性ペーストは $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{CdSnO}_4$ 、 $\text{ITO}$  ( $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ )、カーボンの内少なくとも一つの導電性フィラーを含み、ポリエステル、エポキシ、ポリウレタンの内少なくとも一つの高分子樹脂バインダーを含むことが望ましい。さらに、導電性ペーストに含まれる前記高分子樹脂(絶縁層)を溶解する成分は酢酸エチル、メチルエチルケトン、トルエンの内少なくとも一つであるか、または前記高分子樹脂バインダーの未反応成分であることが望ましい。この電極層108の好適な抵抗値としては、グリッドの設計や、光起電力素子の動作点での

電流値、欠陥の大きさなどにより決定されるが、膜厚10 $\mu\text{m}$ の時は比抵抗としては0.1 $\Omega\text{cm}$ ~100 $\Omega\text{cm}$ が好ましく、この範囲では、シャントに対し充分な抵抗となり、且つ光起電力素子で発生した電流に対しては無視できる程度の抵抗値となる。

【0037】これらの電極層の積層は、スクリーン印刷法を用いることにより生産性良く作製できる。スクリーン印刷法はナイロンやステンレスで出来たメッシュに所望のパターニングを施したスクリーンを用いて導電性ペーストを印刷インキとして用いるものであり線幅としては、最小で50 $\mu\text{m}$ 位とすることができる。スクリーン印刷した導電性ペーストはバインダーを架橋させるためと溶剤を揮発させるために乾燥炉で加熱する。

【0038】また、電極層108のパターン形成をスクリーン印刷で行う場合、導電性ペーストの粘度は1000cps~10万cps程度あることが望ましい。また、光起電力モジュールを屋外で使用する場合には、湿度、温度に耐えるような耐候性が必要である。

【0039】電極層108の形態はグリッド電極109のパターンと同様のパターンに形成されるものであり、グリッド電極109を積層する時にアライメントを容易にするためと、グリッド電極109に用いる金属の湿度の影響によるマイグレーションなどを防ぐために、グリッド電極109よりもやや広めに形成することが好ましく、1~5倍とすることが好ましい。この場合グリッド電極109以外の部分の電極層108によるシャドーロスを生じないように光起電力素子の分光感度がある波長に対しては透明であることが好ましい。

【0040】本発明の光起電力素子はグリッド電極の下部に比較的抵抗の高い電極層を形成し、さらにこの高抵抗の電極層と半導体層との間に絶縁層を設けて電極層の空隙率を下げたことで、シャントやショートによる電流リークを少なくするとともに、グリッド電極と上部電極との密着性を高めて抵抗を小さくした構成であるため、アモルファスシリコン光起電力素子に好適に適用できるものであるが、同様の構成は単結晶、多結晶系あるいはシリコン以外の半導体を用いた光起電力素子、ショットキー接合型の光起電力素子などにも適用できることは言うまでもない。

【0041】以下に、本発明の光起電力素子の実施態様例について図1~3を用いて説明するが本発明の内容はこれらに限定されるものではない。

【0042】本発明の光起電力素子の好適な構成例を図に模式的に示す。図1は基板と反対側から光入射するシングルセル構造のアモルファスシリコン光起電力素子の断面図、図2は図1の構成の光起電力素子を光入射側から見た平面図であり、約10cmの長さのグリッドが3列形成されていて各列の中央にバスバーが設けられている。図3はトリプルセル構成の断面図である。

【0043】さらに、図示しないがガラス基板上に堆積

したアモルファスシリコン光起電力素子、単結晶、多結晶等の結晶系光起電力素子や薄膜多結晶光起電力素子においても本発明の思想を用いた構成は適用可能であることは言うまでもない。

【0044】基板101はアモルファスシリコンのような薄膜の光起電力素子の場合の半導体層103、104、105を機械的に支持する部材であり、また場合によっては電極として用いられる。基板101は、半導体層103、104、105を成膜するときの加熱温度に耐える耐熱性が要求されるが導電性のものでも電気絶縁性のものでも良い。導電性の材料としては、具体的にはFe、Ni、Cr、Al、Mo、Au、Nb、Ta、V、Ti、Pt、Pb、Ti等の金属またはこれらの合金、例えば真ちゅう、ステンレス鋼等の薄板及びその複合体やカーボンシート、亜鉛メッキ鋼板等が挙げられ、電気絶縁性材料としては、ポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリイミド、エポキシ等の耐熱性合成樹脂のフィルムまたはシート又はこれらとガラスファイバー、カーボンファイバー、ホウ素ファイバー、金属繊維等との複合体、及びこれらの金属の薄板、樹脂シート等の表面に異種材質の金属薄膜及び／またはSiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN等の絶縁性薄膜をスパッタ法、蒸着法、鍍金法等により表面コーティング処理を行ったものおよび、ガラス、セラミックスなどが挙げられる。

【0045】下部電極102は、半導体層103、104、105で発生した電力を取り出すための一方の電極であり、半導体103に対してはオーミックコンタクトとなるような仕事関数を持つことが要求される。材料としては、Al、Ag、Pt、Au、Ni、Ti、Mo、W、Fe、V、Cr、Cu、ステンレス、真ちゅう、ニクロム、SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、ITO等のいわゆる金属単体又は合金、及び透明導電性酸化物(TCO)等が用いられる。下部電極102の表面は平滑であることが好ましいが、光の乱反射を起こさせる場合にはテクスチャー化しても良い。また、基板101が導電性であるときは下部電極102は特に設ける必要はない。

【0046】下部電極の作製法には、メッキ、蒸着、スパッタ等の方法を用いる。上部電極の作製方法としては、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム加熱蒸着法、スパッタリング法、スプレー法等を用いることができ所望に応じて適宜選択される。

【0047】本発明に用いられる光起電力素子の半導体層としては、アモルファスシリコン、多結晶シリコン、単結晶シリコン等が挙げられる。アモルファスシリコン光起電力素子においてi層104を構成する半導体材料としては、a-Si:H、a-Si:F、a-Si:H:F、a-SiGe:H、a-SiGe:F、a-S

iGe:H:F、a-SiC:H、a-SiC:F、a-SiC:H:F等のいわゆる第IV族及び第IV族合金系アモルファス半導体が挙げられる。p層105またはn層103を構成する半導体材料としては、前述したi層104を構成する半導体材料に価電子制御剤をドーピングすることによって得られる。また原料としては、p型半導体を得るための価電子制御剤としては周期律表第III族の元素を含む化合物が用いられる。第III族の元素としては、B、Al、Ga、Inが挙げられる。n型半導体を得るための価電子制御剤としては周期律表第V族の元素を含む化合物が用いられる。第V族の元素としては、P、N、As、Sbが挙げられる。

【0048】アモルファスシリコン半導体層の成膜法としては、蒸着法、スパッタ法、RFプラズマCVD法、マイクロ波プラズマCVD法、ECR法、熱CVD法、LPCVD法等の公知の方法を所望に応じて用いる。工業的に採用されている方法としては、原料ガスをRFプラズマで分解し、基板上に堆積させるRFプラズマCVD法が好んで用いられる。さらに、RFプラズマCVDにおいては、原料ガスの分解効率が約10%と低いことや、堆積速度が0.1nm/secから1nm/sec程度と遅いという問題があるがこの点を改良した成膜法としてマイクロ波プラズマCVD法が注目されている。以上の成膜を行うための反応装置としては、バッチ式の装置や連続成膜装置などの公知の装置が所望に応じて使用できる。本発明の光起電力素子においては、分光感度や電圧の向上を目的として半導体接合を2以上積層するいわゆるタンデムセルにも用いることが出来る。

【0049】上部電極106は、半導体層103、104、105で発生した起電力を取り出すための電極であり、前記下部電極102と対をなすものである。上部電極106はアモルファスシリコンのようにシート抵抗が高い半導体の場合に必要であり、結晶系の光起電力素子ではシート抵抗が低い場合特に必要としない。また、上部電極106は、光入射側に位置するため、透明であることが必要で、透明電極とも呼ばれる。上部電極106は、太陽や白色蛍光灯等からの光を半導体層内に効率良く吸収させるために光の透過率が85%以上であることが望ましく、さらに、電気的には光で発生した電流を半導体層に対し横方向に流れるようにするためシート抵抗値は100Ω/□以下であることが望ましい。このような特性を備えた材料としてSnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、CdO、CdSnO<sub>4</sub>、ITO(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SnO<sub>2</sub>)などの金属酸化物が挙げられる。

【0050】次にグリッド電極109は半導体層103、104、105で発生した起電力を取り出すための電極である。グリッド電極109は櫛上に形成され、半導体層105あるいは上部電極106のシート抵抗の大きさから好適な幅やピッチなどが決定される。グリッド電極109は比抵抗が低く光起電力素子の直列抵抗とな

らないことが要求され、所望の比抵抗としては $10^{-2}\Omega\text{cm}\sim 10^{-6}\Omega\text{cm}$ であり、材料としては、Ti、Cr、Mo、W、Al、Ag、Ni、Cu、Sn、Pt等の金属またはこれらの合金や半田が用いられる。

【0051】グリッド電極109は櫛状であるため、形成方法としては、所望の形状のマスクパターンを用いた、スパッタリング法、抵抗加熱法、CVD法等が用いられる。あるいは全面に金属層を蒸着した後にエッチングしてパターンニングする方法、光CVDにより直接グリッド電極パターンを形成する方法、グリッド電極のネガ

10 パターンのマスクを形成した後にメッキ法により形成する方法、導電性ペーストをスクリーン印刷して形成する方法などがある。

【0052】本発明において用いられるバスバー110は、グリッド電極109を流れる電流を更に一端に集めるための電極である。電極材料としてはAg、Pt、Cu、等の金属やこれらの合金からなるものを用いることができ、形態としてはワイヤー状、箔状のものを張り付けたりグリッド電極109と同様の導電性ペーストを用いても良い。箔状のものとしては例えば銅箔や、或いは

20 銅箔にスズメッキしたものであり、場合によっては接着剤付きのものが用いられる。

【0053】バスバー110の形成方法としては、金属ワイヤーを導電性接着剤で固定したり、銅箔を張り付けたりあるいは、グリッド電極109と同様に形成しても良い。

【0054】以上のように作製された光起電力モジュールは、屋外使用の際、耐候性を良くし機械的強度を保つために公知の方法でエンカプシュレーションをしてモジュール化される。具体的なエンカプシュレーション用材料としては、接着層については、光起電力素子との接着性、耐候性、緩衝効果の点でEVA（エチレンビニールアセテート）が好適に用いられる。また、さらに耐湿性や耐傷性を向上させるために、表面保護層としては弗素系の樹脂が積層される。弗素系の樹脂としては、例えば4フッ化エチレンの重合体TFE（デュボン製テフロンなど）、4フッ化エチレンとエチレンの共重合体ETFE（デュボン製テフゼルなど）、ポリフッ化ビニル（デュボン製テドラーなど）、ポリクロロフルオロエチレンCTFE（ダイキン工業製ネオフロン）等が挙げられる。またこれらの樹脂に公知の紫外線吸収剤を加えることで耐候性を向上させても良い。

【0055】エンカプシュレーションの方法としては、例えば真空ラミネーターのような公知の装置を用いて、光起電力素子基板と前記樹脂フィルムとを真空中で加熱圧着する方法が望ましい。

【0056】

【実施例】本発明の光起電力素子の構成および本発明の光起電力素子作製方法について、実施例に基づいて詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例により限定され

るものではない。

【0057】（実施例1）図1に示す層構成でグリッド長が10cmのバスバー付きのpin接合型シングルセル構成の光起電力素子100Aを以下のようにして作製した。

【0058】まず、十分に脱脂、洗浄を行ったSUS430BA製基板（幅30cm×長さ30cm、厚み0.2mm）101をDCスパッタ装置に入れAgを400nm堆積し、その後ZnOを400nm堆積して下部電極102を形成した。基板101を取り出し、RFプラズマCVD成膜装置に入れ、n層103、i層104、p層105の順で堆積を行った。その後、抵抗加熱の蒸着装置に入れて、酸素を導入しながら $1\times 10^{-4}\text{Torr}$ の内圧に保ち、InとSnの合金を抵抗加熱により蒸着し、反射防止効果を兼ねた透明なITOの上部電極106を70nm堆積した。

【0059】次に、基板101をディッピング装置に設置し、ブチラル樹脂からなる絶縁層107をコーティングした。なお、コーティングしたブチラル樹脂の膜厚は3 $\mu\text{m}$ であった。次に熱風オーブンの温度を150℃に保持し、基板101を投入し、ブチラル樹脂の硬化を行った。

【0060】その後、基板101をオーブンから取り出して冷却後、基板101をスクリーン印刷機に設置し、幅300 $\mu\text{m}$ 、長さ10cmの電極層108を間隔5mmで3列印刷した。このとき、導電性ペーストはITO粉80重量%、エポキシ系バインダー20重量%、溶剤としてブチルセルロースアセテートを10重量%含む組成のものを用いた。

30 【0061】次に、熱風オーブンの温度を180℃に保持し、基板101を投入し、ITOペーストの硬化を行った。その後、基板101をオーブンから取り出して冷却後、基板101をスクリーン印刷機に設置し、幅200 $\mu\text{m}$ 長さ10cmのグリッド電極109を間隔1cmで印刷した。電極材料としてはAgペーストを用いた。印刷後、基板101を前記オーブンに入れて160℃で30分間保持し、導電性ペーストをキュアした。なお、電極層108及びグリッド電極109の厚みはともに、10 $\mu\text{m}$ であった。

40 【0062】さらに、幅5mmの接着剤付き銅箔のバスバー110を接着し、図2に示す30cm×30cm角のシングルセルを作製した。図2において、101は基板、102～106は下部電極、半導体層、上部電極、109はグリッド、110はバスバーを示す。さらに、同様の方法で試料を20枚作製した。

【0063】次に、これら試料のエンカプシュレーションを以下のように行った。基板101の上下にEVAを積層しさらにその上下にフッ素樹脂フィルムETFE（エチレンテトラフルオロエチレン）（デュボン製製品名テフゼル）を積層した後、真空ラミネーターに投入し

て150℃で60分間保持し、真空ラミネーションを行った。

【0064】得られた試料の初期特性を以下のようにして測定した。

【0065】まず、試料の暗状態での電圧電流特性を測定し、原点付近の傾きからシャント抵抗を求めたところ、 $160\text{K}\Omega\text{cm}^2 \sim 230\text{K}\Omega\text{cm}^2$ と良好な特性であり、ばらつきも少なかった。またシリーズ抵抗の平均は $31.2\Omega\text{cm}^2$ であった。

【0066】次に、AM1.5グローバルの太陽光スペクトルで $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の光量の疑似太陽光源（以下シミュレータと呼ぶ）を用いて光起電力モジュール特性を測定し、変換効率を求めたところ、 $5.5\% \pm 0.3\%$ と良好な特性でありばらつきも少なかった。

【0067】以上の試料のうち10枚について、信頼性試験を、日本工業規格C8917の結晶系光起電力モジュールの環境試験方法及び耐久試験方法に定められた温湿度サイクル試験A-2に基づいて行った。まず、試料を温湿度が制御できる恒温恒湿器に投入し、 $-40^\circ\text{C}$ から $+85^\circ\text{C}$ （相対湿度85%）に変化させるサイクル試験を10回繰り返して行った。

【0068】次に、試験終了後の試料を初期特性の測定と同様にシミュレータを用い光起電力モジュール特性を測定したところ、初期変換効率に対して平均で4%の低下であり有意な劣化は生じなかった。また、シャント抵抗を測定したところ平均で約10%の減少で有意な劣化はなかった。

【0069】次に試料のグリッドを含む断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、電極層の断面が均一になっている様子が観察され、空隙率を測定したところ2~4%であった。

【0070】また残りの10枚について信頼性試験を以下のように行った。試料を恒温恒湿器に投入し、 $+85^\circ\text{C}$ 、相対湿度85%に保持した。この試験器中で試料に順バイアス電圧 $+0.3\text{V}$ を20時間印加し、その間流れるリーク電流を測定した。図4にリーク電流の経時変化の一例を示す。バイアス電圧印加20時間後のリーク電流は平均で $7.2\text{mA}$ でありほとんどリークしていなかった。

【0071】本実施例の結果から本発明の構成を用いた本発明の光起電力素子は歩留まりが良く良好な特性であり、信頼性も良いことがわかる。

【0072】（比較例1）次に、比較のために、図6に示す従来の構成の光起電力素子300を以下のようにして作製した。

【0073】実施例1と同様に基板301上に上部電極306までを形成した。次に、実施例1と同様にしてグリッド電極309を印刷した。さらに接着剤付きの銅箔のバスバー310を積層し、図7に示す $30\text{cm} \times 30\text{cm}$ 角のシングルセルを20枚作製した。

【0074】次にこの試料のエンカプシュレーションを実施例1と同様に行った。

【0075】得られた試料の初期特性を実施例1と同様の手順で測定したところ、変換効率は $4.3\% \pm 1.5\%$ 、シャント抵抗は $0.3\text{K}\Omega\text{cm}^2$ から $60\text{K}\Omega\text{cm}^2$ であり、実施例1に比較してシャント抵抗が低く、しかもばらついたため、変換効率が低くばらつきも大きかった。シリーズ抵抗は平均で $27.8\Omega\text{cm}^2$ であり実施例1と有意な差はなかった。

【0076】次にこの試料の内10枚について信頼性試験を実施例1と同様に評価した。温湿度サイクル試験終了後の試料の光起電力モジュール特性を測定したところ初期値に対し平均で25%の低下を示し、有意な劣化が起きていた。

【0077】また、シャント抵抗を測定したところ平均で85%の低下を示し信頼性試験後においてシャントが発生していることがわかった。

【0078】次にリーク電流の測定を残り10枚の試料について実施例1と同様に行った。リーク電流の経時変化の一例を図4に示す。20時間のバイアス電圧印加時のリーク電流は平均で $120\text{mA}$ であり、シャントが発生して大きなリーク電流が流れていることがわかった。

【0079】この試料のシャント部分を以下のようにして確認した。まず、試料に $1.5\text{V}$ の逆バイアスを印加した。この時シャント部分には電流が流れて発熱するが正常な部分は逆バイアスなので電流が流れず発熱しない。この状態で試料表面を赤外線カメラで観察したところ発熱部分が観察されグリッド電極309の下でシャントしていることがわかった。

【0080】以上の実施例1と比較例1から、本発明の光起電力素子では、欠陥が封止されており、初期効率が良く、信頼性も良好であることが分かった。

【0081】（比較例2）次に、さらに比較のため実施例1と同様の構成で絶縁層の無い図5の光起電力素子100Dを以下のようにして作製した。

【0082】実施例1と同様に基板101上に上部電極106までを形成した。次に、実施例1と同様にして導電ペーストの電極層108、次にグリッド電極109を印刷した。さらに接着剤付きの銅箔のバスバー110を積層し、図7に示す $30\text{cm} \times 30\text{cm}$ 角のシングルセルを20枚作製した。

【0083】次にこの試料のエンカプシュレーションを実施例1と同様に行った。

【0084】得られた試料の初期特性を実施例1と同様の手順で測定したところ、変換効率は $5.0\% \pm 1.2\%$ 、シャント抵抗は $15\text{K}\Omega\text{cm}^2$ から $75\text{K}\Omega\text{cm}^2$ であり、実施例1に比較してシャント抵抗が低く、このため変換効率が低くばらつきも大きかった。シリーズ抵抗は平均で $45.3\Omega\text{cm}^2$ であり実施例と比較して高く電流の損失が起きていると考えられる。

【0085】次にこの試料の信頼性試験を実施例1と同様に評価した。温湿度サイクル試験終了後の試料の光起電力モジュール特性を測定したところ初期値に対し平均で19%の低下を示し、有意な劣化が起きていた。

【0086】また、シャント抵抗を測定したところ平均で20%の低下を示し信頼性試験後においてシャントが発生していることがわかった。

【0087】次にリーク電流の測定を実施例1と同様に行った。20時間バイアス電圧印加時のリーク電流は平均で34mAであり、比較例1よりは小さいがシャント10が発生していることがわかった。

【0088】この試料のシャント部分を比較例1と同様にして確認したところ、同様にグリッド電極109の下でシャントしていることがわかった。次に実施例1と同様に断面の電子顕微鏡観察を行ったところ、電極層に直径1~3μ程度の穴が観察され、空隙率を測定したところ、10~15%であった。

【0089】以上の実施例1と比較例1および2から、本発明の光起電力素子では、上部電極とグリッド電極の間に電極層を積層することが短絡電流の防止に効果があり、さらにこの電極層は、上部電極との間に絶縁層を積層することで空隙が低くなり、上部電極に密着するために、初期効率が良く、信頼性も良好であることが分かった。

【0090】（実施例2）次に実施例1と構成は同じで絶縁層となる高分子樹脂の積層の方法を変えて積層した光起電力素子を実施例1とほぼ同様にして作成した。

【0091】まず実施例1と同様に上部電極106までを積層した。次に電着装置に基板101を設置し、アクリル系アニオン電着塗料を用いて電着膜を形成させた。30基板101を取り出し、余分な塗料を水洗後、80℃に保持した熱風オーブン中で10分間電着膜を乾燥させ、次に180℃に保持した熱風オーブンで30分間電着膜の硬化を行った。

【0092】次に実施例1と同様にして電極層108、およびグリッド電極109の印刷を行い、その後実施例1と同様にしてエンカプシュレーションを行った。さらに同様の方法で試料を10枚作製した。

【0093】得られた試料の初期特性を実施例1と同様の方法で測定したところ変換効率は5.8±0.4%で40あり、シャント抵抗は140KΩcm<sup>2</sup>から180KΩcm<sup>2</sup>であり、良好な特性でばらつきも小さかった。

【0094】次にこの試料の信頼性を実施例1と同様に評価した。変換効率は初期値に対して5%の低下であり、有意な劣化は見られなかった。またシャント抵抗は平均で8%減少し、有意な劣化は見られなかった。また断面観察では電極層は均一で空隙率は2%から3%であった。

【0095】本実施例の結果から本発明の光起電力素子は歩留まりが良く良好な特性で有り、信頼性も良いこと50

がわかる。

【0096】（実施例3）次に実施例1において、太陽電池の構成を図3のトリプル型太陽電池として半導体層の形成にマイクロ波プラズマCVD法を用いた以外はほぼ実施例1と同様の方法で以下のようにして太陽電池を作製した。

【0097】まず、基板101上にAg層とZnO層とからなる下部電極102を形成し、その後、マイクロ波プラズマCVD成膜装置に入れ、n層103、i層104、p層105の順で堆積を行いボトム層を形成した。この時i層104はa-SiGeとした。次にn層113、i層114、p層115の順で堆積を行いミドル層を形成した。i層114はボトム層と同様にa-SiGeとした。次にn層123、i層124、p層125の順で堆積を行いトップ層を形成した。i層124はa-Siとした。次に実施例2と同様に、反射防止効果を兼ねた透明な上部電極106を70nm堆積した。上部電極106としてIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（IO）を用いた。

【0098】次にディッピング装置に基板101を設置し、実施例1と同様にブチラール樹脂からなる絶縁層107をコーティングした後、実施例1と同様に硬化させた。

【0099】さらに実施例1と同様に電極層108、グリッド電極、バスバー110を積層し、図2に示す30cm角のトリプルセルを作製した。同様にして10枚の試料を作製した。

【0100】さらに、この試料のエンカプシュレーションを実施例1と同様に行った。

【0101】得られた試料の初期特性は、7.8%±0.4%でありシャント抵抗が120KΩcm<sup>2</sup>~150KΩcm<sup>2</sup>であり良好な特性でばらつきも少なかった。

【0102】これらの試料の信頼性試験を、実施例1と同様にして測定したところ、初期変換効率に対して平均で2%の低下であり有意な劣化は生じなかった。また、シャント抵抗を測定したところ平均で約6%の減少で有意な劣化はなかった。

【0103】本実施例の結果から本発明の光起電力素子は歩留まりが良く良好な特性で有り、信頼性も良いことがわかる。

【0104】

【発明の効果】本発明の光起電力素子により、即ち、基板上に、半導体層、短絡電流を防止するための高抵抗電極層、及び低抵抗電極とを少なくとも形成してなる光起電力素子において、前記半導体と前記電極層との間に絶縁層を設けることで、欠陥が封止されるとともに前記電極層の空隙率を低減でき、初期特性が高く、耐久性に優れた光起電力素子を提供することが可能となる。

【0105】また、本発明の光起電力素子作製方法によれば、即ち基板上に、半導体層、絶縁層、及び電極層を

少なくとも形成してなる光起電力素子の作製方法において、半導体層形成後、高分子樹脂からなる絶縁層を形成し、更に高分子樹脂バインダーを含む導電性ペーストを用いて電極層を形成することにより、空隙率の少ない電極層が形成され、初期特性の良い、信頼性に優れた光起電力素子を高い歩留まりで作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光起電力素子の構成を模式的に示す断面図である。

【図2】本発明の光起電力素子の構成を模式的に示す平面図である。

【図3】本発明のトリプル型光起電力素子の構成を模式的に示す断面図である。

【図4】実施例1と比較例1、2におけるリーク電流の経時変化を示すグラフである。

【図5】比較例2の光起電力素子の構成を模式的に示す断面図である。

\*【図6】比較例1の光起電力素子の構成を模式的に示す断面図である。

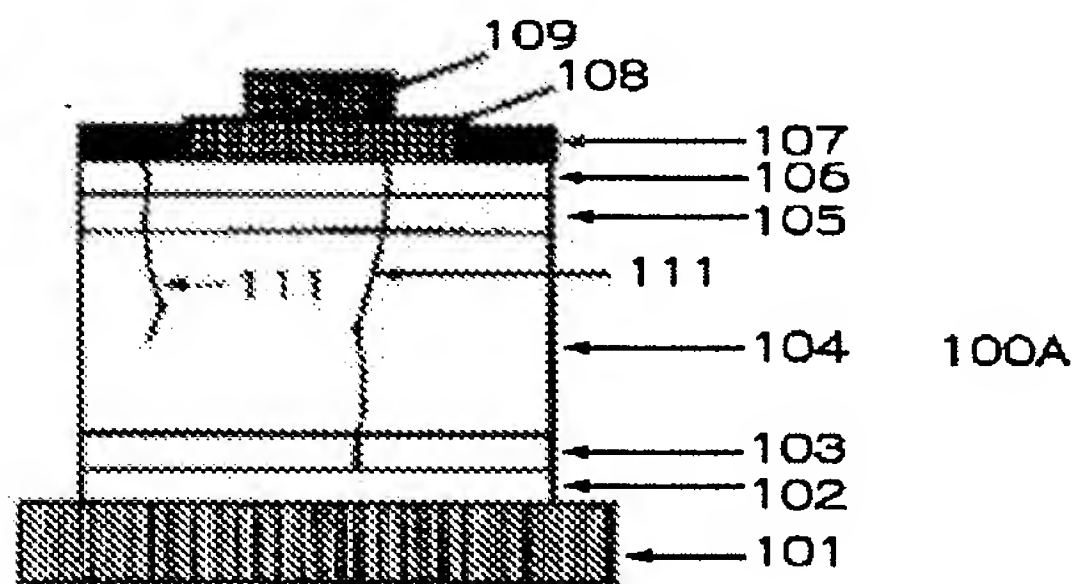
【図7】比較例1の光起電力素子の構成を模式的に示す平面図である。

【符号の説明】

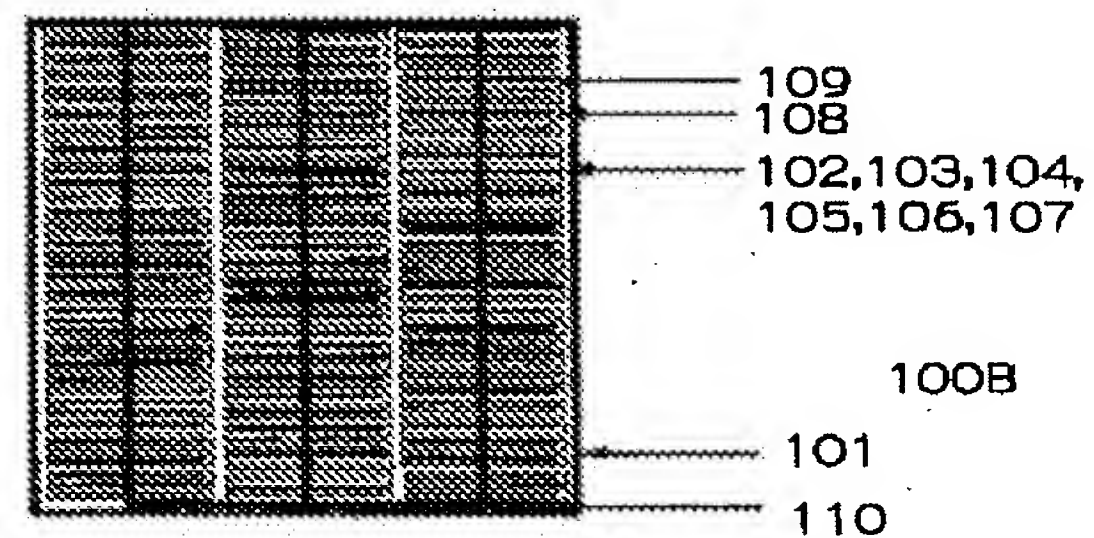
- |                 |          |
|-----------------|----------|
| 100、300         | 光起電力素子本体 |
| 101、301         | 基板       |
| 102、302         | 下部電極     |
| 103、113、123、303 | n層       |
| 104、114、124、304 | i層       |
| 105、115、125、305 | p層       |
| 106、306         | 上部電極     |
| 107             | 絶縁層      |
| 108             | 電極層      |
| 109、309         | グリッド電極   |
| 110、210         | バスバー     |
| 111、311         | 欠陥部分。    |

\*

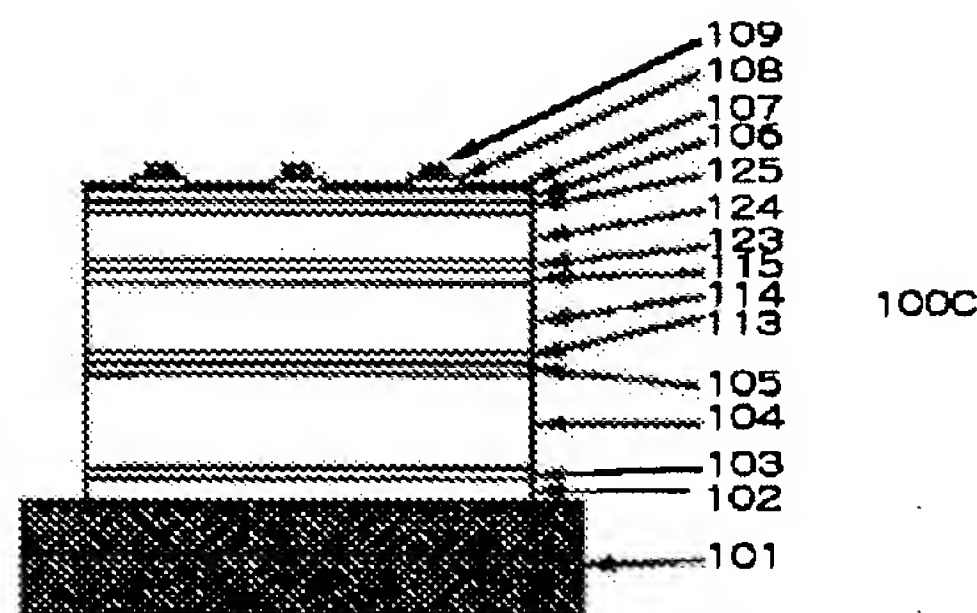
【図1】



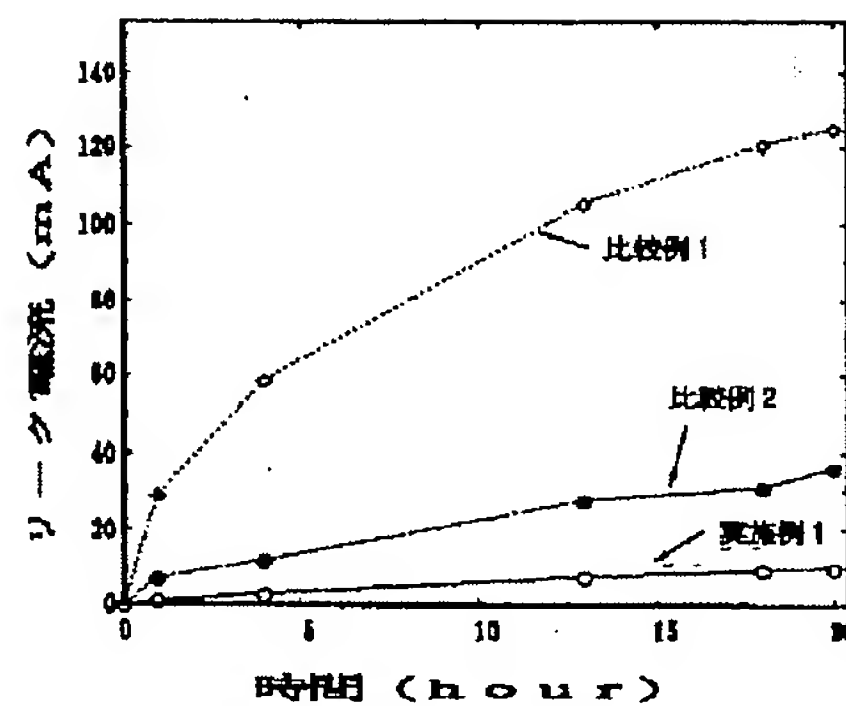
【図2】



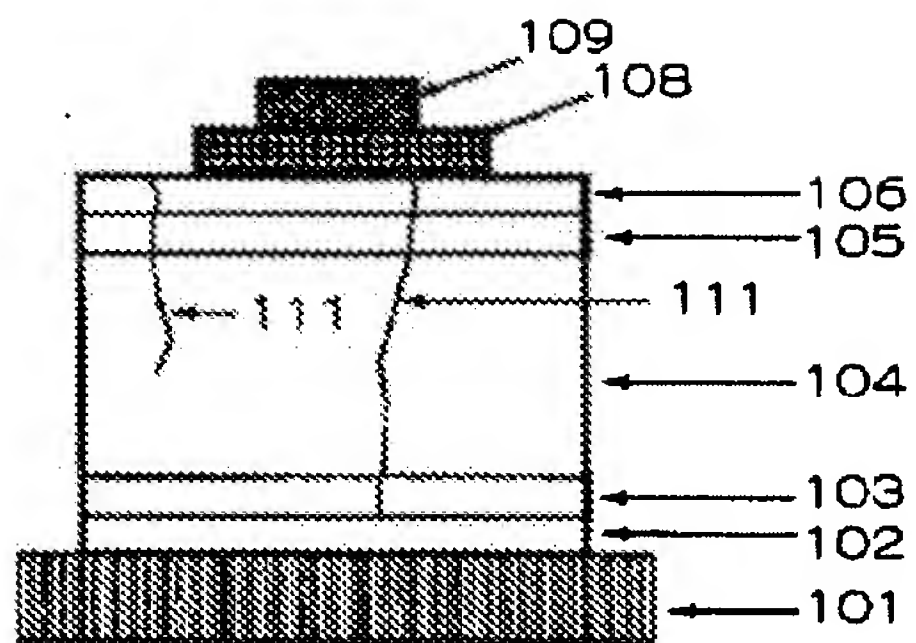
【図3】



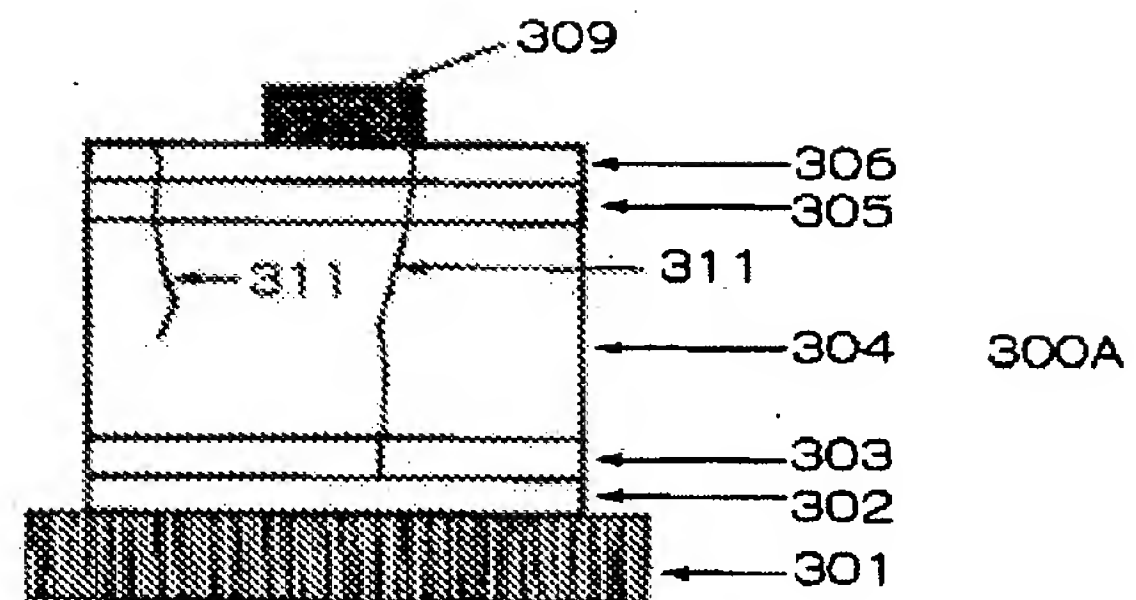
【図4】



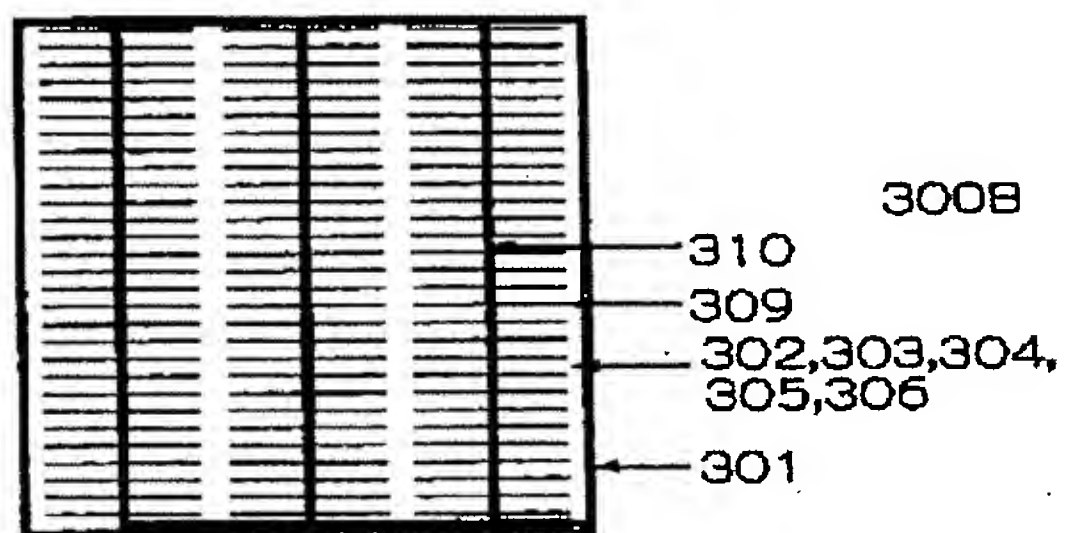
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 長谷部 明男  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ  
ン株式会社内